

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



***Caracterização Química de Resíduos de Pólvora na
Identificação de Munições***

Nuno Gonçalo Inácio Reboleira

Dissertação

Mestrado em Química

Especialização em Química

2013

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



*Caracterização Química de Resíduos de Pólvora na
Identificação de Munições*

Nuno Gonçalo Inácio Reboleira

Dissertação

Mestrado em Química

Especialização em Química

Dissertação Orientada por:

Professor Doutor Carlos Manuel Ferreira de Sousa Borges

Mestre Sara de Jesus de Vidigal e Almada Lobo

2013

Dissertação de candidatura ao grau de Mestre em Química
apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Agradecimentos

À minha orientadora 1ª Tenente Sara Almada, quero manifestar o meu profundo agradecimento por ter permitido a realização deste estudo no Laboratório de Explosivos da Marinha de Guerra Portuguesa, e pelo apoio incansável em todas as situações, sem o seu auxílio nada disto seria possível.

Ao meu orientador Senhor Professor Doutor Carlos Borges, quero agradecer o apoio dado, aquando da proposta do tema, onde manifestou total disponibilidade e receptividade, facilitando sempre todas as etapas do estudo. Agradeço ainda o facto de ter disponibilizado o Laboratório de Espectrometria de Massa do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Aos organismos de direção da Polícia Judiciária Militar, Coronel Luís Augusto Vieira, TCor Jesus e TCor Marchão, pelo apoio manifestado e pela flexibilidade que me disponibilizaram para a realização deste estudo, o mais sincero obrigado.

Ao meu chefe, Alferes Arlindo Marques Lagoa, que sempre me apoiou, aconselhou e disponibilizou ao longo de todo o processo de realização deste estudo. Mais importante, foi uma das pessoas que mais contribuiu para o início do desenvolvimento deste estudo, pois fez parte integrante das discussões iniciais que levaram à determinação do tema abordado. Agradeço de coração por tudo isto.

A todo o pessoal do meu serviço, que entre brincadeiras e discussões, sempre me motivaram e ajudaram em tudo, por vezes com sacrifício pessoal e profissional, para que eu tivesse maior disponibilidade no desenvolvimento do trabalho. O meu profundo agradecimento.

Ao Sr. Mendonça, quero manifestar o meu agradecimento pelo seu incansável apoio e ajuda, sempre pronto e disponível. O meu Obrigado.

A todo o pessoal do Laboratório de Espectrometria de Massa, em especial à Sofia e ao Tiago, quero expressar o meu sincero obrigado pela disponibilidade total e pela grande ajuda, na realização da componente prática deste estudo.

À minha mulher pelo apoio e incentivo inesgotável, que nunca me deixou desistir, nem dizer que “eu não sou capaz”. Agradeço de coração por tudo.

A todos os familiares e amigos que me acompanharam e apoiaram durante esta dura etapa, o meu muito obrigado.

Índice

Agradecimentos	iv
Abreviaturas	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Capítulo 1	1
1.Introdução	1
1.1.Considerações Gerais	1
1.2. Apresentação do problema	2
1.3. Objetivo	2
1.4. Estrutura do trabalho	3
Capítulo 2	4
2.Revisão Bibliográfica	4
2.1.Introdução	4
2.2.Pólvora	5
2.2.1.Introdução	5
2.2.2.Breve resenha histórica da pólvora	5
2.2.3.Classificação da Pólvora	7
2.2.3.1. Pólvora de Base Simples	8
2.2.3.2. Pólvora de Base Dupla	8
2.2.3.3. Pólvora de Base Tripla	8
2.2.4. Caracterização da Pólvora	9
2.2.4.1. Caracterização Morfológica	9
2.2.4.2. Caracterização Química	12
2.2.4.3. Caracterização de Estabilizadores de Pólvora	13
2.2.4.3.1. Difenilamina (C ₁₂ H ₁₁ N)	14
2.2.4.3.2. Etil-Centralite (C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O)	16
2.3. Balística Interna	17
2.3.1. Introdução	17
2.3.2. Breve resenha histórica da Balística Interna	18

2.3.3. Fundamentos da Balística Interna.....	19
2.4. Resíduos de Disparo (GSR)	22
2.4.1. Introdução.....	22
2.4.2. Formação do Resíduo de Disparo.....	22
2.4.3. Distribuição das partículas (GSR).....	24
2.4.4. Identificação das partículas (GSR).....	25
2.4.4.1. Compostos Orgânicos.....	25
2.4.4.2 Compostos Inorgânicos e Metálicos.....	28
2.5. Métodos Analíticos	30
2.5.1. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa.....	30
Capítulo 3	33
3. Metodologia Experimental	33
3.1. Material e Métodos	33
3.1.1. Material.....	33
3.1.2. Instrumentação.....	34
3.2. Procedimentos	34
3.2.1. Arma e Disparos experimentais.....	34
3.2.2. Limpeza dos alvos (Swabbing).....	35
3.2.3. Caracterização morfológica da pólvora.....	36
3.2.4. Preparação de amostras e padrões.....	37
3.2.5. Método analítico (GC-MS).....	39
Capítulo 4	40
4. Apresentação e Discussão dos Resultados	40
4.1. Caracterização Morfológica	40
4.2. Caracterização Química dos Estabilizadores de Pólvora e de Resíduos de Pólvora	42
4.2.1. Amostras Padrão (DPA, EC, N-NO-DPA, 2-NO ₂ -DPA e 4-NO ₂ -DPA).....	42
4.2.1.1. Difenilamina.....	43

4.2.1.2. <i>Etil-centralite</i>	44
4.2.1.3. <i>N-nitrosodifenilamina</i>	45
4.2.1.4. <i>2-nitrodifenilamina / 4-nitrodifenilamina</i>	46
4.2.2. Caracterização de Estabilizadores de Pólvora (não deflagrada).....	47
4.2.2.1. <i>Munição Sellier & Bellot</i>	48
4.2.2.2. <i>Munição FNM</i>	52
4.2.3. Caracterização de Estabilizadores de Resíduos de Pólvora.....	56
4.2.3.1. <i>Munição Sellier & Bellot (S&B)</i>	56
4.2.3.2. <i>Munição da Fábrica Nacional de Munições (FNM)</i>	63
4.2.3.3. <i>Comparação da Pólvora não deflagrada com o respetivo GSR</i>	67
5. Conclusão	72
Referências Bibliográficas	74
Anexo I.....	77

Índice de Figuras

Figura 1 – Pólvora, com diversos tipos de grão, apresentando formatos, dimensões e pigmentação diversa.	12
Figura 2 –Estrutura química da Difenilamina ($C_{12}H_{11}N$) e do Ião Fragmento ($C_6H_5^+$) com razão massa/carga (m/z) = 77 [19].	14
Figura 3 – Estrutura química da DPA e de parte dos seus derivados (N-NO-DPA; 2-NO ₂ -DPA; 4-NO ₂ -DPA; 4,4`-dinitro-DPA), apresentados de forma sequencial de formação [21]...	16
Figura 4 – Estrutura química da EC ($C_{17}H_{20}N_2O$). [19].....	17
Figura 5 – Estrutura química da EC e respetivos derivados, apresentados de forma sequencial de formação. [22].....	18
Figura 6 – Regiões de maior concentração de GSR nas mãos do atirador. [32]	26
Figura 7 – Esquema de um sistema típico de GC-MS. [25]	32
Figura 8 - Arma utilizada para a realização dos disparos teste (Glock modelo 19 de calibre 9 mm).....	35
Figura 9 – Esquema do alvo, com indicação da área de limpeza (zona em que se efetuou o procedimento de recolha com o cotonete embebido em diclorometano).	36
Figura 10 – Headstamp da munição Sellier & Belliot de 9 mm, com a inscrição “S&B 11 9x19” e respetivo grão de pólvora fotografado com uma ampliação de 60×.	41
Figura 11 - Headstamp da munição da Fábrica Nacional de Munições de 9 mm, com a inscrição “FNM 93-3” e respetivo grão de pólvora fotografado com uma ampliação de 60×.	41
Figura 12 – Esquema exemplificativo da forma como foram realizadas as medições do grão de pólvora; a) maior comprimento do grão; b) maior espessura do grão.....	43
Figura 13 - Espectro de massa da DPA (T_r = 15,69 min; Ião Molecular m/z = 169,33).	44
Figura 14 – Espectro de massa da EC (T_r = 18,54 min; Ião Molecular m/z = 268,8).	45
Figura 15 - Espectro de massa do N-NO-DPA (T_r = 17,09 min; Ião Molecular m/z = 198,02).	47
Figura 16 - Espectro de massa do 2-NO ₂ -DPA / 4-NO ₂ -DPA (T_r = 19,21 min; Ião Molecular m/z = 214,04).	48

Figura 17 – Espectro de massa da DPA (pólvora não deflagrada) (Tr = 15,29 min; Ião Molecular $m/z = 169,51$).....	50
Figura 18 - Espectro de massa do N-NO-DPA (pólvora não deflagrada) (Tr = 17,05 min; Ião Molecular $m/z = 197,57$).....	50
Figura 19 - Espectro de massa do 2-NO ₂ -DPA / 4-NO ₂ -DPA (pólvora não deflagrada) (Tr = 18,95 min; Ião Molecular $m/z = 214,61$).	51
Figura 20 - Estrutura química de A) N-NO-DPA, B) 2-NO ₂ -DPA e C) 4-NO ₂ -DPA.[28, 29 e 30]	51
Figura 21 - Espectro de massa da EC (pólvora não deflagrada) (Tr = 18,11 min; Ião Molecular $m/z = 268,65$).	52
Figura 22 - Espectro de massa da DPA (pólvora não deflagrada) (Tr = 15,31 min; Ião Molecular $m/z = 169,46$).....	54
Figura 23 - Espectro de massa do 2-NO ₂ -DPA / 4-NO ₂ -DPA (pólvora não deflagrada) (Tr = 19,1 min; Ião Molecular $m/z = 214,51$).	54
Figura 24 - Espectro de massa da EC (pólvora não deflagrada) (Tr = 18,11 min; Ião Molecular $m/z = 268,65$).	55

Índice de Gráficos

Gráfico 1 - Taxa de queima de pólvoras regressivas (relação tempo de queima / área do grão).	10
Gráfico 2 - Taxa de queima de pólvoras neutras (relação tempo de queima / área do grão). ...	10
Gráfico 3 - Taxa de queima de pólvoras progressivas (relação tempo de queima / área do grão).	11
Gráfico 4 – Reta de calibração do padrão de DPA, com respetiva equação da reta e R^2	44
Gráfico 5 – Reta de calibração do padrão EC com respetiva equação da reta e R^2	45
Gráfico 6 – Reta de calibração do padrão N-NO-DPA com respetiva equação da reta e R^2	46
Gráfico 7 – Reta de calibração do padrão 2-NO ₂ -DPA / 4-NO ₂ -DPA com respetiva equação da reta e R^2	47
Gráfico 8 – Gráfico da relação m/z com a área do pico de cada um dos compostos da munição S&B.	52
Gráfico 9 - Gráfico da relação m/z com a área do pico de cada um dos compostos da munição FNM.	55
Gráfico 10 – Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao estabilizador DPA, das munições S&B (GSR).	57
Gráfico 11 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao derivado de estabilizador N-NO-DPA, das munições S&B (GSR).	58
Gráfico 12 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao derivado de estabilizador 2/4-NO ₂ -DPA, das munições S&B (GSR).	59
Gráfico 13 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao estabilizador EC, das munições S&B (GSR).	61
Gráfico 14 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao estabilizador DPA, das munições FNM (GSR).	63
Gráfico 15 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas aos derivados do estabilizador 2-NO ₂ -DPA e 4-NO ₂ -DPA, das munições FNM (GSR).	65
Gráfico 16 - - Área cromatográficas das diversas amostras, relativas ao estabilizador EC, das munições FNM (GSR).	66

Gráfico 17 – Comparação das áreas cromatográficas dos diversos estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e no GSR das munições FNM ($m/z = 170$ corresponde ao íon molecular da DPA, o de $m/z = 215$ da 2 / 4- NO_2 -DPA e a $m/z = 269$ corresponde à EC). . 67

Gráfico 18 - Comparação das áreas cromatográficas dos diversos estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e no GSR das munições S&B ($m/z = 170$ corresponde ao íon molecular da DPA, o $m/z = 199$ do N-NO-DPA, o de $m/z = 215$ da 2 / 4- NO_2 -DPA e a $m/z = 269$ corresponde à EC). 69

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Compostos orgânicos utilizados na produção de pólvoras e respetiva função. [8]..	13
Tabela 2 – Compostos derivados da DPA [20].	15
Tabela 3 – Derivados da EC. [20].....	17
Tabela 4 – Compostos orgânicos presentes no GSR e respetiva origem. [3].....	26
Tabela 5 - Compostos inorgânicos presentes no GSR e respetiva origem. [3]	28
Tabela 6 – Características técnicas referentes ao registo fotográfico de grãos de pólvora (Leica FSC, e software Leica ID-M-Series)	37
Tabela 7 – Media das medidas dos vários parâmetros da pólvora das munições S&b e FNM. .	42
Tabela 8 – Área cromatográfica dos estabilizadores DPA e EC (padrões).	43
Tabela 9 – Iões principais da pólvora não deflagrada e GSR (estabilizadores e derivados)....	48
Tabela 10 – Áreas cromatográficas correspondentes a cada estabilizador e derivado da munição S&B.	51
Tabela 11 - Áreas dos picos correspondentes a cada estabilizador e derivado da munição FNM.	55
Tabela 12 – Áreas dos picos de DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição S&B (GSR).	56
Tabela 13 - Áreas cromatográfica de N-NO-DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição S&B (GSR).	58
Tabela 14 - Áreas cromatográfica de 2/4-NO ₂ -DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição S&B (GSR).	59
Tabela 15 - Áreas cromatográfica da EC, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição S&B (GSR).	60
Tabela 16 - Áreas cromatográficas de DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição FNM (GSR).....	63
Tabela 17 - Áreas cromatográficas de 2-NO ₂ -DPA e 4-NO ₂ -DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição FNM (GSR).	64
Tabela 18 - Áreas cromatográficas de EC, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição FNM (GSR).....	65

Abreviaturas

(Ba(NO ₃) ₂)	Nitrato de bário
(BaO ₂)	Peróxido de bário
(Hg(CNO) ₂)	Fulminato de mercúrio
(Pb(N ₃) ₂)	Ázida de chumbo
(Pb(NO ₃) ₂)	Nitrato de chumbo
(Pb(SCN) ₂)	Tiocianato de chumbo
2,2-diNO ₂ -DPA	2,2-dinitrodifenilamina
2,3-DNT	2,3-dinitrotolueno
2,4-diNO ₂ -DPA	2,4-dinitrodifenilamina
2,4-DNT	2,4-dinitrotolueno
2,4-DPA	Dinitrodifenilamina
2,6-DNT	2,6-dinitrotolueno
2-NO ₂ -DPA	2-nitrodifenilamina
4,4-diNO ₂ -DPA	4,4-dinitrodifenilamina
4-NO ₂ -DPA	4-nitrodifenilamina
AMMO	3-azido-methyl-3-methyl oxetane (C ₅ H ₉ ON ₃)
Ba	Bário
BAMO	Bis-azide methyloxetane (C ₅ H ₈ ON ₆)
C	Carbono
C ₆ HN ₃ O ₈ Pb	Estifnato de chumbo
CH ₂ CL ₂	Diclorometano
CuSa	Copper Salicylate (C ₁₄ H ₁₀ CuO ₆)
CuSt	Copper Stearate (C ₃₆ H ₇₀ CuO ₄)
DBP	Dibutylphetalate
DEGN	Diethyleneglycal dinitrate
DEP	Dietilftalato
DPA	Difenilamina
EC	Etil-centralite
FBI	Federal Bureau Investigation

FMJ	Full Metal Jacket
FNM	Fábrica Nacional de Munições
GAP	Glycidyl azide
GC	Gas chromatography
GSR	Gunshot residues
HPTLC	High performance thin layer chromatography
HTPB	Hydroxyl-terminated polybutadiene
KCl	Cloreto de potássio
KNO ₃	Nitrato de potássio
m/z	Razão massa/carga
MC	Metil-centralite
Mg	Magnésio
MS	Mass Spectrometry
N	Azoto
NC	Nitrocelulose
NG	Nitroglicerina
N-NO-DPA	N-nitrosodifenilamina
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrogénio
Pb	Chumbo
PbSa	Lead Salisydate (C ₁₄ H ₁₀ O ₆ Pb)
PbSt	Lead Stearate (C ₃₆ H ₇₀ O ₄ Pb)
S	Enxofre
S & B	Sellier & Bellot
Sb	Antimónio
SEM – EDX	Scanning Electron Microscope – Energy-dispersive X-ray spectroscopy
TA	Triacetin
TMETN	Trimethylolethane
TNT	2,4,6-trinitrotolueno
Tr	Tempo de retenção
Zr	Zircónio

Resumo

Nos nossos dias a criminalidade representa uma das maiores chagas sociais. Na grande maioria dos crimes contra a vida, as armas de fogo estão presentes e, por essa razão, os elementos munições, os resíduos de disparo e até as próprias armas de fogo são dos objetos mais encontrados no local do crime. Em todos os casos uma grande questão se levanta “Quem disparou a arma?”.

Estudos anteriores sobre *gunshot residues* (GSR) e pólvora não deflagrada, focam apenas os constituintes inorgânicos, que são analisados através de microscopia eletrônica de varrimento ou técnicas similares. Uma vez que estes constituintes são praticamente invariáveis, independentemente da munição, do seu fabricante ou país de origem, esta análise permite apenas identificar o material como sendo ou não GSR. Assim sendo, é fundamental a realização de outros tipos de estudos do GSR bem como da pólvora não deflagrada.

Uma das formas de contribuir com nova informação para a investigação é estudar os compostos orgânicos da pólvora através de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS), com particular atenção à Difenilamina (DPA) e à Etil-centralite (EC).

Estes dois compostos são estabilizadores da pólvora, altamente reativos, ou seja, durante a sua ação de estabilização vão se degradando levando à formação de derivados. Neste estudo identificaram-se os estabilizadores presentes na pólvora não deflagrada e nos GSR de munições disparadas pertencentes ao mesmo lote das não deflagradas, mantidas sobre condições de armazenamento conhecidas e controladas.

Através da comparação qualitativa e quantitativa dos estabilizadores e respetivos derivados da pólvora não deflagrada e do GSR, conclui-se que é possível chegar a uma concordância relativa entre ambos. Isto porque, após a análise qualitativa, foi realizada a análise quantitativa onde se verificou um padrão, relativamente aos valores obtidos, isto é, obteve-se na maioria dos casos um decréscimo da quantidade de estabilizador e derivados, que variou entre os 96,83 % e os 99,98 %, com exceção em um dos casos cujo decréscimo observado foi de 70%.

Este aspecto leva a conclusões muito interessantes, sendo possível a realização destas análises para exclusão de um suspeito ou, por outro lado, fortalecer ainda mais as suspeitas sobre determinado indivíduo. Futuramente, através de um estudo estatístico, poderá ser possível realizar identificações com grande grau de certeza utilizando este tipo de compostos para análise.

Assim verificou-se que o que inicialmente se apresentava como uma desvantagem na identificação das pólvoras, isto é, a grande reatividade dos seus constituintes orgânicos, nomeadamente dos seus estabilizadores, acabou por se tornar um aliado das ciências forenses, permitindo uma grande concordância entre as pólvoras não deflagradas e o GSR.

Palavras Chave: Gunshot Residues, Difenilamina, Etil-centralite, Estabilizador de pólvora, GC – MS.

Abstract

Nowadays the crime represents one of the largest social wounds. In the vast majority of crimes against life, firearms are present, and therefore, ammunition elements, gunshot residues, firearms are the most found objects at the crime scene. In all cases a major question arises "Who fired the gun?".

Previous studies of gunshot residues (GSR) and gunpowder not triggered, focus only on inorganic constituents, which are analyzed by scanning electron microscopy or similar techniques. Since these constituents are practically unchanged, regardless of ammo, the manufacturer or country of origin, this analysis allows only identify the material as being or not GSR. Therefore, it is critical to conduct other studies of GSR and gunpowder not triggered.

One way to contribute new information for research is to study the organic compounds of gunpowder by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), with particular attention to Diphenylamine (DPA) and Ethyl-of centrality (EC).

These two compounds are stabilizers of the powder, highly reactive, ie during its stabilizing action will degrade leading to the formation of derivatives. This study identified the stabilizers present in the powder not triggered and the GSR ammunition fired from the same batch of unexploded ordnance, kept under storage conditions known and controlled.

Through the qualitative and quantitative comparison of stabilizers and their respective derivatives of gunpowder not triggered and the GSR, it is concluded that it is possible to reach a relative agreement between them. This is because after the qualitative analysis, quantitative analysis was performed where a pattern is found, i.e. obtained in most cases a decrease of the amount of stabilizer and derivatives, which ranged from 96.83% to 99.98 %, except in one case which observed decrease was 70%.

This aspect leads to very interesting conclusions, it is possible at this time, these analyzes to exclude a suspect, or otherwise further strengthen suspicions about a particular individual. Eventually through a statistical study may be possible to perform identification with a high degree of certainty by the use of such compounds for analysis.

Thus it was found that what initially appeared as a disadvantage in the identification of powders, ie, the great reactivity of organic constituents, including their stabilizers, eventually became an ally of forensic science, enabling a broad agreement between the powders and unexploded GSR.

Keywords: Gunshot Residues, Diphenylamine, Ethyl-of centrality, Stabilizer gunpowder, GC - MS.

Capítulo 1 - Introdução

Capítulo 1

1.Introdução

1.1.Considerações Gerais

Cada vez mais nos nossos dias se ouve falar em crimes com recurso a armas de fogo, sendo que as estatísticas assim o demonstram. Esta situação encontra-se intimamente relacionada com o fácil acesso às armas de fogo, dependendo muito da legislação que regulamenta a aquisição de armamento e do nível de criminalidade do país em causa.

A sociedade atua de forma a pressionar as Polícias para o fim deste flagelo, diminuindo a criminalidade, independentemente das medidas aplicadas, tendo sempre em conta a legalidade jurídica. Uma das formas mais eficazes de apoiar a sociedade é chegar à resolução dos casos, atribuindo um diagnóstico diferencial à situação e descobrindo a verdade, punindo o responsável pelo crime.

Nos casos que apresentam como diagnóstico diferencial médico-legal homicídio ou suicídio com recurso a arma de fogo, certas questões são colocadas e que merecem ser respondidas com a maior brevidade possível, “Qual a arma utilizada para efetuar o disparo?”, “Qual a munição utilizada?”, “Quem disparou a arma?”.

Um dos elementos que se encontra sempre presente nestes casos é a pólvora. Apenas nos casos em que o disparo é efetuado à distância (segundo Di Maio) é que este elemento apenas está presente no próprio atirador, já que a nuvem de resíduos que sai á boca do cano não chega à vítima. Pretende-se com este trabalho identificar a proveniência da munição utilizada no crime, recorrendo aos *Gunshot Residues* (GSR), recolhidos na vítima e na pólvora presente nas munições do mesmo calibre da arma de fogo utilizada no crime, encontradas na posse do presumível suspeito. Através da comparação qualitativa e quantitativa dos estabilizadores e correspondentes derivados, pretendemos chegar a um *match* entre o vestígio recolhido no local do crime e a pólvora presente nas munições em posse do presumível suspeito.

Desta forma, as Polícias apoiam-se em mais uma das ferramentas legalmente disponíveis para chegar a bom porto, ou seja, chegar à verdade dos factos.

1.2. Apresentação do problema

Atualmente as Ciências Forenses encontram-se num processo de evolução constante, levando à atualização de técnicas e procedimentos nas mais diversas áreas de atuação. Na análise de vestígios provenientes de disparo, as técnicas têm evoluído de uma forma gradual, tendo esta área objeto de estudo nos anos 70. A técnica utilizada ainda nos dias de hoje para análise de GSR é o *Scanning Electron Microscope - Energy-dispersive X-ray spectroscopy* (SEM-EDX) que começou a ser utilizada em 1977 por Metracardi e Kilty, investigadores do *Federal Bureau Investigation* (FBI). [1, 2]

Esta técnica baseia-se no estudo de compostos inorgânicos provenientes do fulminante, tais como o *Chumbo* (Pb), *Bário* (Ba) e *Antimónio* (Sb) [1, 3, 4, 5 e 6] e a única conclusão a que se pode chegar com esta análise é a identificação ou não de resíduos de disparo. Este aspecto representa uma limitação, já que a análise de GSR pode ser fonte de outras informações. Para isso é necessário estender a análise também aos constituintes orgânicos presentes na pólvora, uma vez que representam uma grande percentagem da sua constituição.

Neste momento verifica-se uma utilização incompleta dos vestígios provenientes de GSR. Assim, emerge a necessidade de utilização de outros constituintes do GSR de forma a contribuir com novas informações capazes de fornecer mais uma indicação de valor, de forma a atingir-se a finalidade da investigação criminal, isto é, apurar os factos e chegar à verdade.

1.3. Objetivo

O objetivo do trabalho proposto consiste no estudo das características químicas da pólvora, nomeadamente os estabilizadores nela presentes, antes do disparo e no respetivo GSR após o disparo. Este estudo incide sobre a *Difenilamina* (DPA) e *Etil-centralite* (EC) e respetivos derivados. Deste modo procura-se identificar quais os estabilizadores presentes no GSR e estabelecer uma relação qualitativa e quantitativa com os estabilizadores e respetivos derivados da pólvora original.

Com isto, pretende-se explorar as potencialidades dos GSR como vestígio recolhido no âmbito de uma Inspeção Judiciária, contribuindo de uma forma útil e eficaz para a verdade factual.

1.4. Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado em cinco capítulos, o presente capítulo visa a introdução do tema abordado, tendo em conta o problema diário das Ciências Forenses, ou seja, a busca de mais informação para auxiliar a investigação criminal. Sendo assim apresenta-se aqui o problema, bem como os objetivos.

O segundo capítulo, procura contextualizar de forma teórica os elementos envolvidos nesta investigação, desde a origem da pólvora, sua classificação morfológica e química, à sua íntima relação com a balística interna, e por fim abordamos a formação e constituição dos resíduos de disparo e a sua possível utilidade como objeto de estudo.

O terceiro capítulo, apresenta todo o material e metodologia experimental utilizada na realização de todas as etapas práticas que envolveram este estudo. Aqui estão descritas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização morfológica das pólvoras não deflagradas, os procedimentos utilizados para análise de padrões dos estabilizadores e derivados, o procedimento utilizado para a análise quantitativa e qualitativa dos estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e no GSR.

No capítulo quatro, apresentam-se os resultados obtidos, quer a nível qualitativo quer quantitativo, quer seja nos padrões, na pólvora não deflagrada e no GSR. A seguir é estabelecida uma comparação entre os resultados obtidos após a análise dos estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e no respetivo GSR. Desta comparação espera-se contribuir com mais um objeto de estudo e de informação para as ciências forenses.

No quinto e último capítulo, são apresentadas as conclusões do estudo, onde se demonstra de forma sucinta, as capacidades que os estabilizadores e derivados apresentam de forma a contribuir com informação preciosa na resposta a certas perguntas colocadas pela investigação criminal.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Capítulo 2

2.Revisão Bibliográfica

2.1.Introdução

A Ciência Forense é definida como um conjunto de áreas das ciências que atuam com o objectivo de resolver casos de carácter legal, através da análise de vestígios que podem ter uma origem diversa. Desta forma, a química revela-se uma valiosa ferramenta das Ciências Forenses contribuindo com informação muito útil na análise de vestígios.

Tudo o que envolve disparos por arma de fogo acarreta uma panóplia de vestígios que podem ser analisados por várias áreas das Ciências Forenses. Deste modo, torna-se necessário recolher o máximo de informação possível tendo em conta a quantidade de vestígios disponíveis. Sendo assim verificou-se a grande utilidade dos GSR como vestígio forense. Muitos estudos referem que a análise de GSR tem em conta apenas a identificação de três compostos o Chumbo (Pb), o Bário (Ba) e o Antimónio (Sb), já que outros compostos presentes nos GSR, tais como, os compostos orgânicos, apresentam falta de especificidade, podendo apresentar diferentes origens para além dos GSR. [7]

A pólvora utilizada nos dias de hoje, apresenta, tipicamente, diversas composições tendo como base a *Nitrocelulose* (NC), podendo ainda conter constituintes como a *Nitroglicerina* (NG) e a Nitroguanidina [1, 8], e ainda outros aditivos como estabilizadores [1, 8, 9 e 10]. Todos estes compostos merecem ser alvo de estudo, uma vez que cada um deles é fonte de informação e apenas com a constante insatisfação do investigador e da procura por mais respostas se pode verificar uma constante evolução das Ciências Forenses. Esta variedade de composição dá origem a diferentes propriedades físicas e químicas, características de combustão e desempenho. [11]

2.2.Pólvora

2.2.1.Introdução

A pólvora apresenta-se como uma das grandes descobertas do homem, tendo como principal utilidade o seu emprego em armas de fogo. Com o desenvolvimento e aperfeiçoamento das armas de fogo a pólvora também sofreu diversas modificações e melhorias ao longo dos tempos.

A pólvora encontra-se presente em todo o ciclo do tiro, sendo considerada até posterior ao ciclo de tiro, já que o tipo de munição e o tipo de arma determinam o tipo de pólvora utilizada. Por essa razão, quando se pretende estudar a pólvora tem de ser de uma forma abrangente, pois esta é parte constituinte e determinante em todo o estudo balístico. Assim, o estudo da balística interna, externa e dos efeitos ou terminal está intimamente ligado à pólvora.

Deste modo torna-se importante abordar temas como a balística interna de forma a compreender a importância da pólvora em todo o ciclo, desde a composição da pólvora inicial e da deflagração da pólvora, até aos resíduos por si deixados.

2.2.2.Breve resenha histórica da pólvora

Existem controvérsias relativamente ao período em que a pólvora foi descoberta e utilizada. Segundo Mason (1962), a descoberta é atribuída aos monges taoístas ou alquimistas, que procuravam o elixir da imortalidade na China no final do período Thang, século XV, embora se saiba que armas de fogo foram utilizadas antes, no final do período Sung, século XIII.

A pólvora surge como o resultado, provável, de séculos de experiências alquímicas, uma vez que as primeiras referências à pólvora aparecem na forma de avisos em textos de alquimia. Um texto taoísta, datado de meados do ano 800, adverte para não se misturarem enxofre, rosálgar e salitre com mel, por se obter chamas, levando à queima de rostos e mãos. [14]

Um dos primeiros trabalhos documentados de testes com pólvora, remonta a 1578, quando William Bourne provoca a ignição de pólvora introduzida num pequeno cilindro

metálico, o que causou a projeção da sua tampa. A distância atingida pela tampa era considerada como um indicador da “força” da pólvora. [12]

O salitre é uma das substâncias constituintes da chamada pólvora negra, conhecida e utilizada pelo povo chinês desde meados do século I d.C., embora a sua utilização inicial tenha sido, sobretudo, para o fabrico de medicamentos. [14]

Sendo a pólvora negra a primeira a ser descoberta, apresentava uma constituição simples, sendo basicamente constituída por enxofre (S), carbono (C) e nitrato de potássio (KNO_3). Em termos de proporções os valores encontram-se nos 10 % para o enxofre, que atua como catalisador, 15 % para o carbono que atua como combustível e 75 % corresponde ao nitrato de potássio, atuando como agente oxidante, fornecendo o oxigénio, de forma a dar início à combustão do carbono e enxofre. [11, 26]

Hasan al-Rammah incluiu no seu “*Furusiyyah al-wa al-manasib al-harbiyya*” (O Livro de navegação Militar e de dispositivos engenhosos de Guerra), 107 receitas de pólvoras, das quais 22 são para foguetes. Uma média de 17, destas 22 apresentava na sua composição 75 % de nitrato de potássio, 9,06 % de enxofre e 15,94 % de carbono, sendo muito semelhante à composição ideal descrita (75 % de nitrato de potássio, 10 % de enxofre, e 15 % de carbono) por al-Hassan (2009). Khan (1996) afirma que foram os mongóis que introduziram a pólvora ao mundo islâmico. Mason (1962) refere que a Dinastia Sung já possuía armas de fogo feitas de canas de bambu utilizadas contra os Tártaros. Para Chase (2003), os árabes só obtiveram armas de fogo em meados de 1300, portanto todos os indícios apontam para a origem chinesa. [14]

Com o desenvolvimento contínuo da NC e NG, em 1886, Paul Vieille inventou a pólvora "sem fumo" chamada de “*Poudre B*”, uma descoberta que teve lugar em França. A sua composição tem como base a nitrocelulose gelatinosa misturada com éter e álcool. A pólvora era passada através de rolos para formar finas folhas que eram cortadas com uma guilhotina para formar grãos de tamanhos desejados. [14]

A pólvora de “*Vielle*” foi adotada pelo exército francês no final do ano de 1880. Esta apresentava diversas vantagens. Por um lado não ocorria a formação de fumo quando a arma era disparada, por outro era muito mais poderosa do que a pólvora negra, dando uma precisão de quase 1.000 metros de alcance

A NC foi descoberta por um químico francês Théophile Jules Pelouse em 1838, que preparou um composto altamente inflamável formado por celulose nitrada. [14]

Em meados de 1846 o químico alemão Friedrich Schonbein descobriu uma forma mais prática de produzir Nitrocelulose. Foi de uma forma casual enquanto cozinhava quando, após um acidente doméstico, misturou algodão imerso em ácido sulfúrico e ácido nítrico.

A NG foi produzida pela primeira vez por um químico italiano, Ascanio Sobrero em 1847. Este chegou à sua concepção ao estudar os efeitos do ácido nítrico sobre outros compostos orgânicos. Ao derramar glicerol, também conhecido como glicerina, um dos derivados na produção de sabão, numa mistura com ácido sulfúrico e nítrico e colocando a mistura em água, observou a formação de uma camada oleosa, hoje conhecida como Nitroglicerina [14]

2.2.3.Classificação da Pólvora

A primeira pólvora a ser utilizada foi a pólvora negra, que consistia num material energético, granulado e confinado a um espaço reduzido que lhe conferia a propriedade de propulsor quando utilizado em pequenas armas, foguetes ou engenhos pirotécnicos. Tal material apresentava algumas vantagens, tais como o custo reduzido, manuseamento fácil sendo possível regular a quantidade de energia necessária. Contudo apresentava diversas falhas, tais como, a enorme quantidade de fumo que produzia quando deflagrava, expondo facilmente a posição do combatente, baixa energia transferida ao projétil e instabilidade comportamental [8]. Tendo em conta estas limitações, outros estudos foram realizados levando ao aparecimento das chamadas pólvoras “sem fumo” ou pólvoras modernas.

As pólvoras “sem fumo” são classificadas tendo em conta os seus constituintes base [8], deste modo elas são classificadas em três grupos [8]:

1. Pólvora de Base Simples
2. Pólvora de Base Dupla
3. Pólvora de Base Tripla

2.2.3.1. Pólvora de Base Simples

A pólvora de base simples é composta por NC, que é gelatinizado com álcool etílico ou éter etílico utilizado como solvente, de forma a conseguir obter-se um grão com uma superfície e tamanho mais regular aumentando assim a sua eficácia e aumentando a taxa

de queima. [8, 11] Outro dos constituintes é a DPA que atua como estabilizador químico da NC e o Nitrato de Potássio que tem como função diminuir a chama e consequentemente o fumo, sendo a primeira das pólvoras “sem fumo” a ser utilizada. [8]

2.2.3.2. Pólvora de Base Dupla

A pólvora de base dupla é formada com base na NC que é gelatinizada por um composto como a NG, podendo esta, nos casos de outras cargas propulsora, ser substituída por ésteres de nitratos. [8] A substância gelatinizante torna a estrutura da pólvora mais homogênea. A NC sólida absorve a NG líquida mantendo a forma e homogeneidade do grão que se traduz numa deflagração homogênea.

A NG é caracterizada por ser um alto explosivo, promovendo por isso uma maior energia no momento da deflagração. As propriedades físico-químicas das pólvoras de base dupla tais como a energia, as propriedades mecânicas e a estabilidade química dependem do balanço entre a NC, NG, estabilizadores, agentes gelatinizantes e catalisadores. [8, 11]

Este aumento de energia apresenta algumas desvantagens, principalmente ao nível da decomposição rápida da pólvora e também para o combatente, já que produz um clarão maior, revelando a sua posição.

2.2.3.3. Pólvora de Base Tripla

A pólvora de base tripla é constituída por NC, NG e por Nitroguanidina [8, 11]. Este terceiro composto foi adicionado de forma a colmatar algumas falhas da pólvora de base dupla, tal como o clarão produzido no momento do disparo. Além disso, devido á sua estrutura molecular que possui um elevado número de átomos de hidrogénio, a massa molecular dos produtos de combustão diminui, levando á diminuição da temperatura de queima. [8, 11]

A pólvora de base tripla é uma carga propulsora normalmente utilizado em peças de artilharia, carros de combate, ou seja, é utilizado em munições de grande calibre. Desta forma a sua aquisição encontra-se vinculada às forças militares.

2.2.4. Caracterização da Pólvora

A pólvora é uma substância com diversas características, podendo estas ser divididas em dois grandes grupos, as morfológicas e as químicas. Estas características influenciam o modo de atuação da pólvora no momento da deflagração.

No caso das morfológicas evidenciamos o tamanho e a forma do grão, que vai depender do tipo de munição a que se destina. Esta característica leva a substanciais diferenças na velocidade de queima da pólvora, desde a sua velocidade de queima até à própria estabilização da queima da pólvora. [8]

As características químicas são um fator determinante para as características das pólvoras, onde tudo influencia o tipo de comportamento da pólvora quer no momento da deflagração, quer na própria resistência da pólvora a diversas condições de armazenamento ou utilização.

2.2.4.1. Caracterização Morfológica

A morfologia da pólvora tem um papel importante no ciclo de tiro, pois a sua taxa de queima vai influenciar a velocidade de expansão de gases e, em consequência, a energia aplicada sobre o projétil. [11, 13]

As pólvoras são classificadas em três categorias tendo em conta a velocidade de queima:

Regressivas (gráfico nº 1): a superfície de queima diminui continuamente enquanto o grão é consumido (ex: grãos em forma de flocos, esféricos e tubulares). [13, 33]

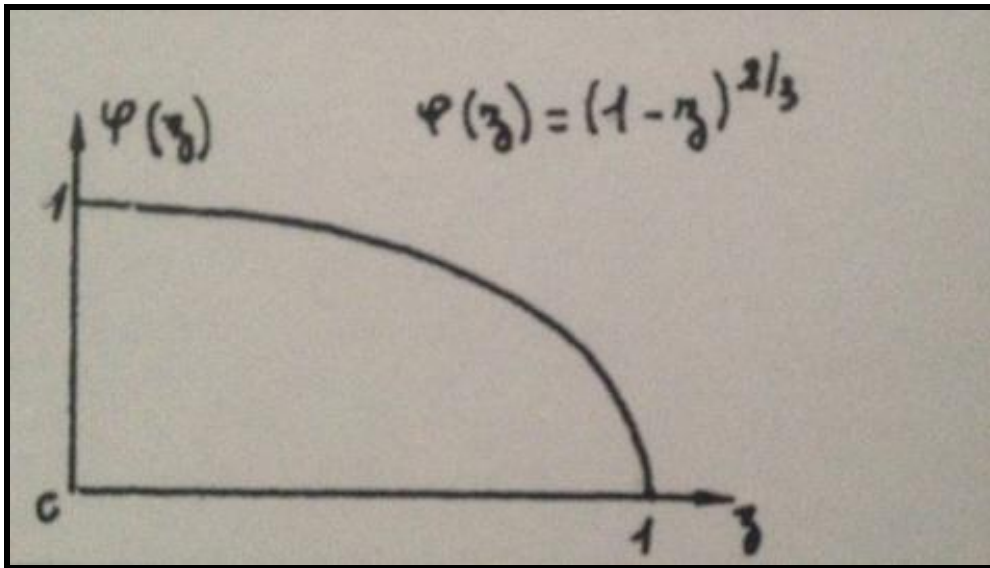


Gráfico 1 - Taxa de queima de pólvoras regressivas (relação tempo de queima / área do grão). [33]

Neutras (gráfico nº 2): a área de queima permanece constante durante toda a deflagração (ex: grãos tubulares perfurados). [13, 33]

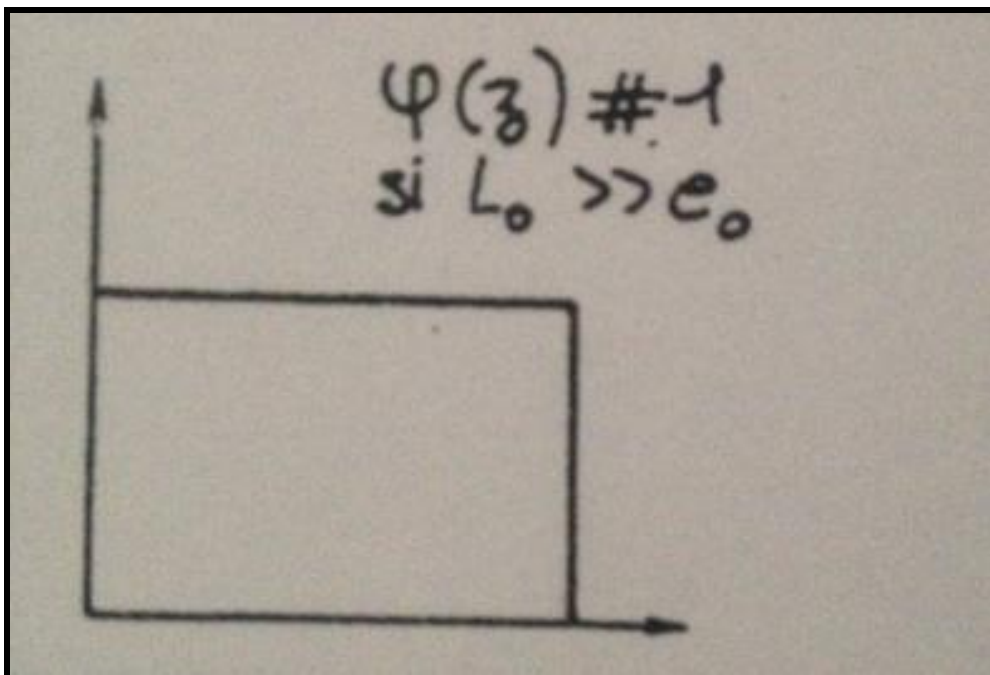


Gráfico 2 - Taxa de queima de pólvoras neutras (relação tempo de queima / área do grão). [33]

Progressivas (gráfico nº 3): a área de queima aumenta à medida que o grão é consumido (ex: grãos tubulares multi-perfurados). [13, 33]

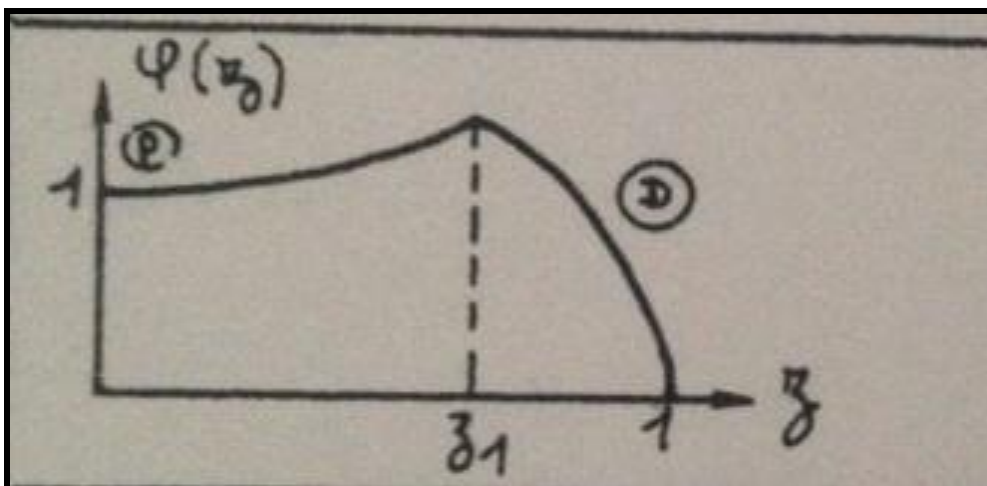


Gráfico 3 - Taxa de queima de pólvoras progressivas (relação tempo de queima / área do grão), a partir de Z_1 a pólvora torna-se regressiva.[33]

Estes parâmetros são determinados pela geometria do grão de pólvora (forma e tamanho – Fig. nº 1) e pelos aditivos químicos presentes na pólvora. Em geral grãos de tamanho mais reduzido apresentam uma taxa de queima mais rápida, uma vez que existe mais superfície exposta. Grãos perfurados apresentam uma taxa de queima progressiva, isto é, à medida que o grão vai sendo consumido a velocidade de queima aumenta, pois a superfície exposta também aumenta. [13, 33]

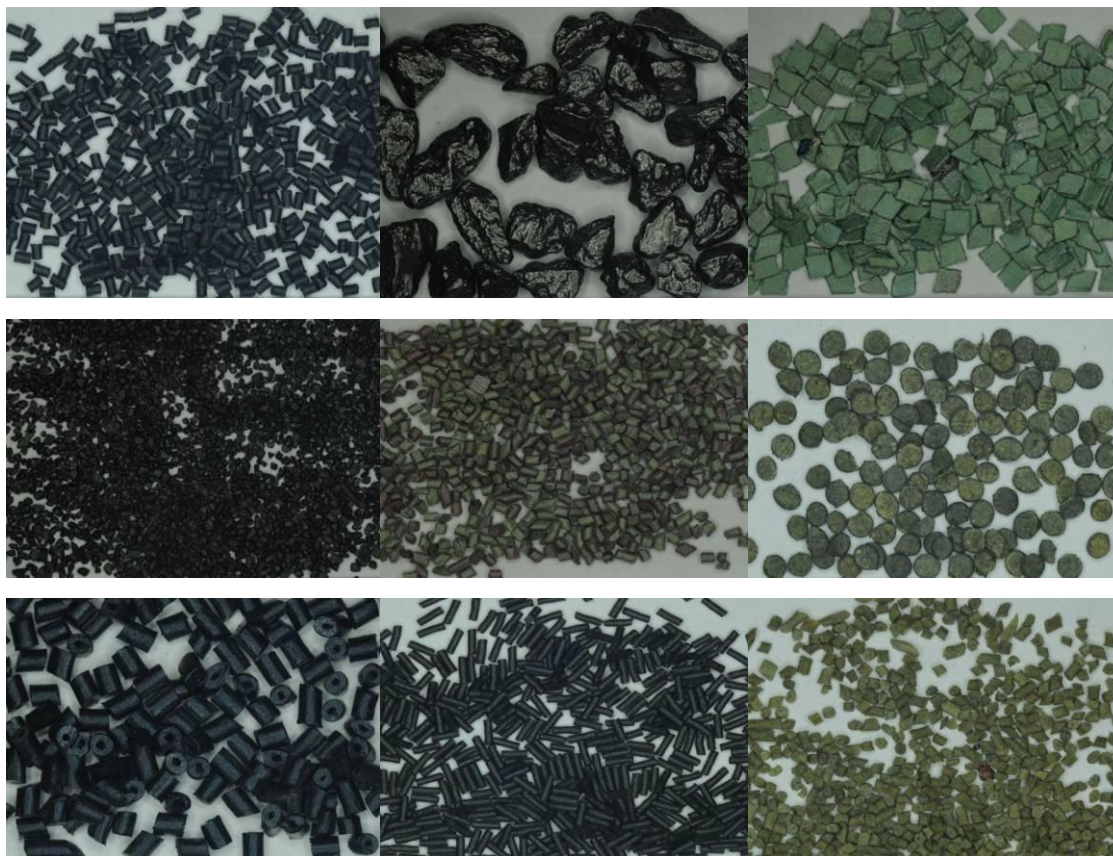


Figura 1 – Pólvora, com diversos tipos de grão, apresentando formatos, dimensões e pigmentação diversa.

As características morfológicas são um grande aliado da investigação criminal pois, em sede de investigação, certas questões são colocadas tais como. “A arma foi disparada pelo individuo X?”, “Qual a distância de disparo?”, “Qual o tipo de munição utilizada?”. Para responder a estas e outras questões os peritos recorrem a uma série de análises incluindo a análise da pólvora ou resíduos de pólvora. Para isto revela-se de extrema importância determinar o fabricante e o modelo ou tipo de munição utilizada, devendo, de forma ideal, utilizar-se em estudos o mesmo tipo de munição que foi utilizada para cometer o crime.

Na atualidade a observação direta de resíduos de disparo é quase inexistente, o que constitui um contrassenso tendo em conta os princípios que regem as ciências forenses, referenciando que a investigação ou análise deve ser feita do geral para o particular e do não destrutivo para o destrutivo. Contudo esta falha não tem razão de existir, especialmente tendo em conta a especificidade deste tipo de vestígio e a sua presença em grande parte dos casos onde as armas de fogo estão envolvidas.

Apesar de algumas vantagens deste tipo de análise, a determinação de características base de um determinado tipo de pólvora ou vestígio também apresenta algumas limitações, duas em particular: (1) é necessário a presença de partículas de pólvora não queimada ou queimada só parcialmente. Caso estas não existam é impossível recorrer a este tipo de análise [13]; (2) é necessário uma amostragem de pólvora não queimada considerável para ser possível determinar com rigor as características morfológicas. [13]

2.2.4.2. Caracterização Química

As pólvoras são compostos que apresentam uma grande variedade de aditivos, desde gelatinizantes, estabilizadores, supressores de chama, combustíveis e catalisadores, sendo a lista muito extensa. Os compostos base diferem, tendo em conta o tipo de pólvora. No caso de pólvoras de base simples o composto base é a NC, nas de base dupla encontra-se a Nitrocelulose e a Nitroglicerina, se estivermos perante uma pólvora de base tripla, além da NC e da NG encontramos ainda a Nitroguanidina. [8]

Na tabela nº 1 encontra-se o material utilizado na composição das pólvoras (compostos orgânicos).

Tabela 1 - Compostos orgânicos utilizados na composição de pólvoras e respetiva função. [8]

<i>Função</i>	<i>Composto</i>
Oxidante e combustível	NC, TMETN, TEGDN, DNT
Combustível	DEP, DBP, TA, PU
Estabilizador	EC, 2NDPA, DPA
Combustível (explosivo)	GAP, BAMO, AMMO
Catalisador de combustão	PbSa, PbSt, Pb2EH, CuSa, CuSt, LiF
Catalisador de combustão modificado	C (grafite)
Supressor de instabilidade da combustão	Al, Zr, ZrC
Opacificante	C (grafite)
Supressor de flash	KNO ₃ , K ₂ SO ₄

Os compostos químicos presentes nas pólvoras apresentam diversas funções tais como a de combustível; a de estabilizador que atua reagindo com os óxidos nitrosos (NO e NO₂), que são radicais livres gerados pela decomposição espontânea da NC, assegurando-lhes uma vida mais longa; a de agente oxidante que auxilia a combustão

completa diminuindo a chama à boca da arma; a de catalisador de combustão; a de plastificante que garante característica plástica à pólvora, normalmente contribuem como gelatinizantes; a de estabilizador de combustão; a de auxiliares de gelatinização que destroem a estrutura fibrosa da NC transformando-a numa estrutura gelatinosa; a de opacificantes que atuam deixando a superfície do grão mais lisa, facilitando o carregamento e diminuindo a eletricidade estática e até a de supressor de flash. [27] A percentagem de cada um destes constituintes varia consoante o tipo de pólvora.

2.2.4.3. Caracterização de Estabilizadores de Pólvora

As cargas propulsoras com base de Nitrocelulose são materiais, de natureza química muito instável que se decompõem e envelhecem com a libertação dos óxidos de azoto. [15, 18] A decomposição das pólvoras é um processo autocatalítico e pode levar à não deflagração da pólvora, ou por outro lado, pode conduzir a uma combustão espontânea levando a acidentes graves. Muitos compostos foram utilizados como estabilizadores de cargas propulsoras com base de NC, sendo os mais utilizados são a DPA, a EC e a *Metil-centralite* (MC). [15]

2.2.4.3.1. Difenilamina ($C_{12}H_{11}N$)

Difenilamina é classificada como uma amina aromática, que é um grupo de compostos orgânicos básicos derivados do amoníaco (NH_3) (fig nº 2) [19]

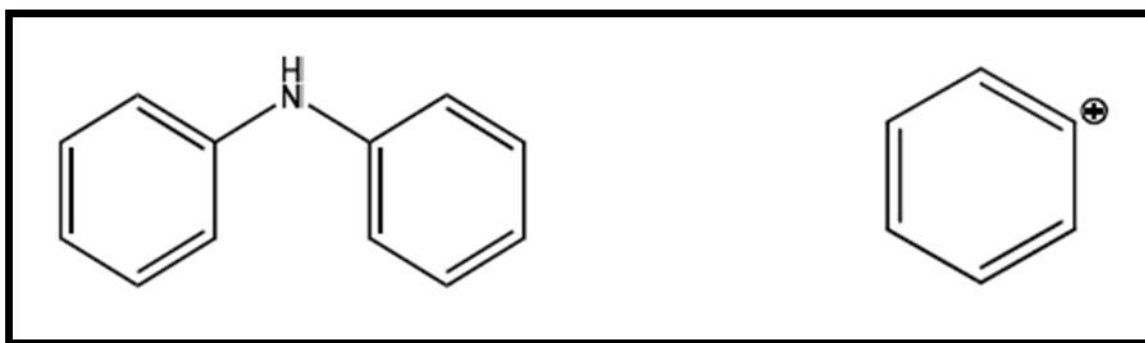


Figura 2 – Estrutura química da Difenilamina ($C_{12}H_{11}N$) e do Ião Fragmento ($C_6H_5^+$) com razão massa/carga (m/z) = 77 [19].

A utilização da DPA para controlar o processo de decomposição autocatalítica das pólvoras com base de NC foi proposta por Nobel em 1889. [15] A primeira utilização

foi na Alemanha e começou por ficar em grande secretismo, contudo outros países também começaram a utilizar este composto e, por volta de 1910, a DPA tornou-se universal como estabilizador de pólvora com base de NC. [15]

Em 1912 Berger realizou um estudo detalhado sobre a DPA, a partir de pólvoras com base de NC, em que uma amostra utilizava como estabilizador a DPA, outra álcool e uma terceira amostra não tinha qualquer estabilizador. Estas amostras foram sujeitas a temperaturas de 70° C e 110° C. Posteriormente, determinou a quantidade de Azoto (N) antes e depois do teste, tendo verificado que a pólvora que tinha como estabilizador a DPA apresentava um decréscimo diminuto relativamente às outras pólvoras. [15]

O estabilizador DPA durante o seu processo de estabilização de pólvoras com base de NC converte-se em diversas composições derivadas da DPA. Davis e Ashdow descobriram que a DPA é inicialmente convertida em *n*-nitroso-difenilamina (N-NO-DPA). [15, 18] Concluíram que este composto sofre alterações quando está sobre a influência dos ácidos, que são produtos da decomposição. Este composto é oxidado e azotado, assumindo a forma de 2,4`e 4,4`-dinitro-difenilamina, este é finalmente azotado formando o derivado 2,4,4`-trinitro-difenilamina (tabela nº 2 e fig. nº 3). [15, 18 e 20]

Tabela 2 – Compostos derivados da DPA [20].

<i>Derivados da Difenilamina</i>
N-nitrosodifenilamina
2-nitrodifenilamina
4-nitrodifenilamina
N-nitroso-2-nitrodifenilamina
N-nitroso-4-nitrodifenilamina
4,4', 2,4', 2,2', e 2,4-dinitrodifenilamina
N-nitroso-4,4'-dinitrodifenilamina
N-nitroso-2,4'-dinitrodifenilamina
2,4,4' e 2,2,4-trinitrodifenilamina
2,2', 4,4'-tetranitrodifenilamina
2,2', 4,4', 6-pentanitrodifenilamina
Hexanitrodifenilamina

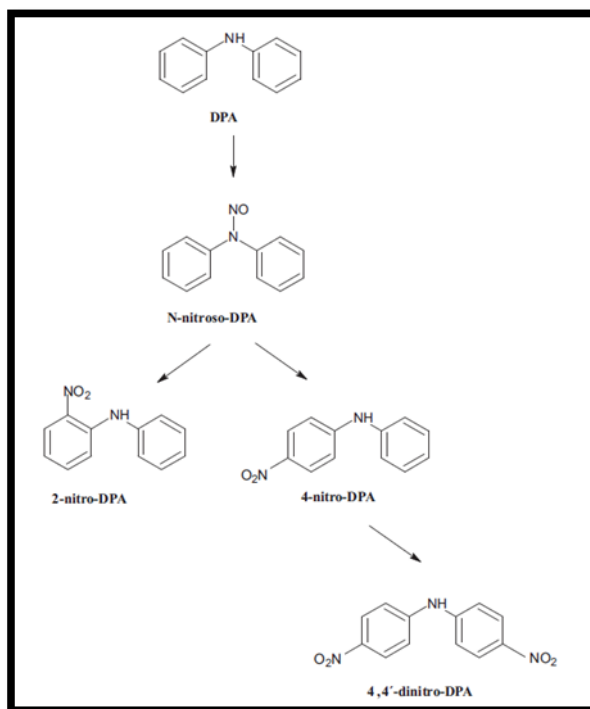


Figura 3 – Estrutura química da DPA e de parte dos seus derivados (N-NO-DPA; 2-NO₂-DPA; 4-NO₂-DPA; 4,4'-dinitro-DPA), apresentados de forma sequencial de formação [21].

As pólvoras com base de NC decompõem-se libertando NO que, em contato com o ar, forma o NO₂. [15] Quando confinados e em contato com a pólvora ambos os óxidos formados, em especial o NO₂, promovem uma elevada decomposição da NC. [15, 20 e 21]

Marqueyrol estudou o N-NO-DPA, que apesar de ser o primeiro derivado da DPA também atua como estabilizador. Quando a pólvora é exposta a temperaturas entre os 70 °C e os 110 °C verificou-se que o N-NO-DPA é um melhor estabilizador do que a DPA, pois fixa os óxidos nitrosos que proveem da NC de uma forma estável e, ao contrário da DPA, este permanece intimamente ligado e misturado com a NC devido à sua ação gelatinizante. [15]

Em experiências a 110 °C descobriu-se que as propriedades estabilizadoras do N-N-DPA são limitadas, pois é parcialmente destruído a partir desta temperatura. [15]

2.2.4.3.2. Etil-Centralite ($C_{17}H_{20}N_2O$)

A EC, também chamada de N,N'-Dietil-N-N'-difenilureia é um pó cristalino de cor branco acinzentada que é utilizado como modificador de chama, agente gelatinizante, impermeabilizador e estabilizador de pólvoras, principalmente de pólvoras de base dupla (fig. nº 4). [19, 20] Atua de forma similar à DPA, contudo apresenta um peso molecular significativamente superior. Contrariamente à DPA a EC pode ser utilizada em maior quantidade, não afetando a atuação da pólvora nem colocando em causa o processo de estabilização. [20] Em algumas pólvoras a EC pode chegar a representar 8 % da sua composição. [20]

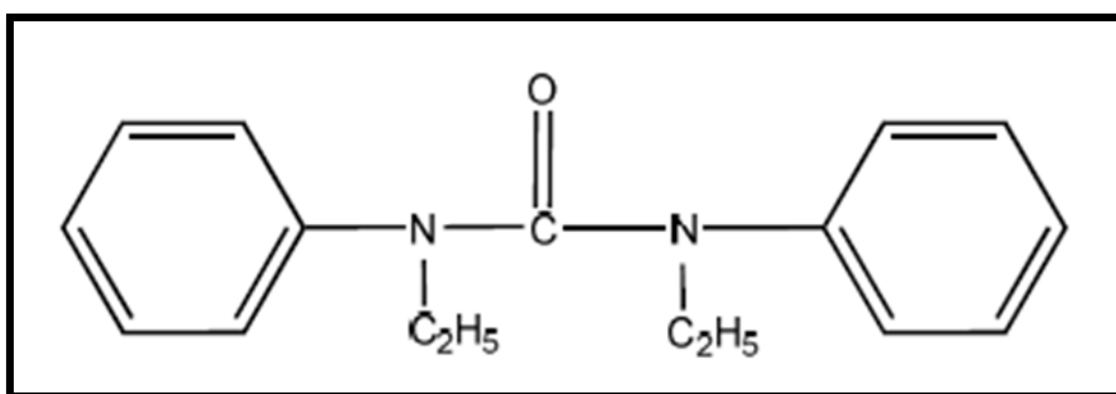


Figura 4 – Estrutura química da EC ($C_{17}H_{20}N_2O$). [19]

A EC durante o processo de estabilização reage irreversivelmente com os óxidos de azoto, produzidos durante a decomposição da NC e NG. Os produtos ácidos produzidos no processo autocatalítico de decomposição são neutralizados pela EC, aumentando de forma significativa a vida útil da pólvora. [22]

Durante o processo de estabilização são formados vários derivados da EC (tabela nº 3 e fig. nº 5). Essa formação ocorre de uma forma sucessiva à medida que o processo de decomposição da pólvora avança e os óxidos nitrosos são formados.

Tabela 3 – Derivados da EC.
[20]

Derivados da Etil- centralite
4-nitrocentralite
4,4` dinitrocentralite
N-nitroso-N-etilanilina
N-nitroso-N-etil-4- nitranilina
2,4, dinitro-N-etil-anilina

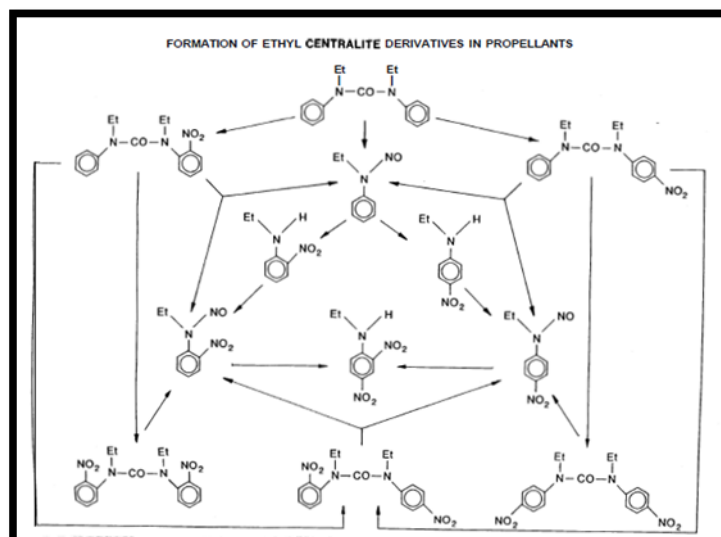


Figura 5 – Estrutura química da EC e respectivos derivados, apresentados de forma sequencial de formação. [22]

Devido ao tempo útil de vida das pólvoras, que dependem de vários fatores, desde a temperatura e humidade do local de armazenamento até ao tipo de grão, é necessário monitorizar o seu estado. Para esse controlo são realizadas análises aos estabilizadores de forma a estabelecer se a pólvora tem ou não condições para se manter ao serviço de forma a evitar acidentes. Esse controlo é realizado utilizando, por exemplo, através da técnica de *High performance thin layer chromatography* (HPTLC). [22, 23] A análise feita tem em conta a quantidade residual existente de estabilizador e dos respetivos derivados. Quando, na análise, são identificados os produtos de decomposição 2,4, dinitro-N-etil-anilina, significa que a pólvora já se encontra instável. [20, 22]

2.3. Balística Interna

2.3.1. Introdução

A Balística é a ciência que estuda o movimento dos projéteis, que podem ou não ser provenientes de armas de fogo, no interior e exterior do cano, a trajetória e impacto. Deste modo divide-se o estudo desta ciência em balística interna, de transição, externa e terminal ou dos efeitos.

No caso das armas de fogo, a pólvora encontra-se presente em todas estas áreas da balística. Quanto à balística terminal, os GSR podem ou não ser identificados no alvo, tal situação fica dependente da distância do disparo em relação ao alvo, outros factores também podem influenciar a presença ou não de GSR no alvo, tais como, o vento (direção e intensidade), a quantidade de carga propulsora, as condições de conservação da pólvora, etc...

Importa assim abordar o tema da Balística Interna, uma vez que esta surgiu com a descoberta da pólvora, por outro lado também importa relacionar esta com os resíduos de pólvora recolhidos do local de impacto ou até do próprio atirador. Este tema será alvo de uma mais aprofundada abordagem no ponto 2.4.

2.3.2. Breve resenha histórica da Balística Interna

A história da Balística Interna teve início com o aparecimento da pólvora negra, substância cuja descoberta é frequentemente associada à China, durante o século IX, tendo começado a ser utilizada com fins militares, no mesmo país, no século seguinte. [12]

Um grande contribuinte e investigador da área foi Benjamin Robins, o qual, em 1742, inventou o pêndulo balístico, conseguindo proceder à medição da velocidade inicial de balas de arcabuz, bem como deduzir a pressão dos gases resultantes da deflagração da pólvora. Ainda no ano de 1742, Robins publica o livro “*New Principles of Gunnery*”, onde descreve como determinar a velocidade inicial do projétil, sem que seja ultrapassada a pressão limite de segurança no interior do tubo. [12]

Em 1792, Count Rumford, um americano que desenvolveu parte do seu trabalho na Europa, foi o primeiro a conseguir medir a pressão dos gases resultantes da deflagração da pólvora, tendo posteriormente procedido à dedução da relação entre a pressão daqueles e a sua densidade. No final do século XVIII já era possível calcular o movimento do projétil no interior do tubo, utilizando a expressão deduzida por Rumford e assumindo que toda a pólvora já teria sido consumida antes do início do referido movimento. A integração da curva da pressão, em função do deslocamento do projétil ao longo do tubo, permitia o cálculo da velocidade inicial do projétil e a sua comparação com os resultados experimentais. [12]

Guillaume Piobert, em 1839 enunciou as leis da deflagração da pólvora negra, uma das quais é perfeitamente atual, já é que aplicável às modernas pólvoras propulsoras, estabelecendo que o recuo da superfície do grão daquela substância, durante a deflagração, se processa paralelamente a si própria. Isto significa que a forma do grão se manteria, desde o início da deflagração até desaparecer completamente, ou seja o grão é consumido da superfície para o interior. [12]

Rodman (1815-1871) estudou a influência da forma do grão de pólvora no modo como ocorre a sua deflagração, conseguindo garantir que a pressão máxima, no interior do tubo, ocorria depois do projétil ter iniciado o movimento no interior daquele. Também lhe é atribuído o processo pelo qual a pressão de deflagração da pólvora, em volume constante, era lida a partir da marca produzida por um êmbolo, acionado pelos gases resultantes daquela, num pequeno provete de cobre. [12]

Resal, em 1864 formulou a equação da energia, para a deflagração da pólvora constituindo-se como base da Balística Interna, fundamentada nas leis da Termodinâmica. [12]

2.3.3. Fundamentos da Balística Interna

O objeto de estudo da Balística Interna é vasto e diversificado, abordando, não exclusivamente, o movimento do projétil no interior do cano e a respetiva causa, mas também os gases resultantes da deflagração da pólvora que, libertando uma substancial quantidade de calor e provocando um significativo aumento de pressão, obrigam ao movimento do projétil. [12]

O estudo da Balística Interna começa quando o percutor embate no fulminante, o que leva à explosão da composição fulminante com extrema violência, conduzindo à formação de uma chama que atinge temperaturas na ordem dos 2000 °C. Esta, passa através de um canal até à carga propulsora, deflagrando a uma velocidade muito elevada e formando um grande aumento de volume de gases. Este grande aumento de pressão promove a aceleração do projétil através do cano. [1]

Numa munição, a carga propulsora encontra-se confinada dentro do invólucro e selada numa das extremidades pelo projétil e na outra pela base do invólucro. Para além disso,

no momento do disparo, a munição encontra-se na câmara da arma, aumentando a pressão que o invólucro suporta pelas próprias paredes dessa mesma câmara.

Deste modo no momento do disparo forma-se uma pressão tão grande no interior do invólucro quanto a necessária para vencer a inércia do projétil e iniciar a sua aceleração através do cano da arma. Quanto mais pesado for o projétil, maior vai ser a resistência oferecida, logo maior vai ser a pressão aplicada sobre este. Essa pressão vai ser proporcional à velocidade de combustão da carga propulsora. [1]

A Balística Interna é caracterizada por diversos parâmetros tais como:

1. *Capacidade do invólucro* – Um dos fatores que influencia a taxa de combustão é o rácio entre o volume do invólucro e o volume de carga propulsora. Assim, quanto maior é este rácio maior é o espaço vazio ou por preencher com carga propulsora. Isto significa uma combustão mais lenta e um aumento de volume mais lento, pois existem muitos espaços vazios por preencher, logo a força exercida sobre o projétil vai ser menor.
2. *Pressão interna* – Quando a carga propulsora deflagra, transforma-se em gases, principalmente dióxido de carbono e vapor de água. Inicialmente, os gases estão confinados à área existente dentro do invólucro e a pressão é exercida de forma constante e equitativa na base do invólucro, paredes e na base do projétil. Quando o projétil inicia o seu movimento, o volume ocupado pelos gases aumenta e a pressão começa a diminuir. Em cargas propulsoras modernas a diminuição da pressão pode ser compensada pela adição de alguns aditivos e pela alteração da forma dos grãos de pólvoras, como por exemplo grãos de pólvora perfurados. Esta situação aumenta a superfície exposta, aumentando a taxa de combustão, levando a que a pressão não apresente uma diminuição acentuada após o início do movimento do projétil. [1, 13] Essas alterações nos grãos de pólvora devem ter em conta a máxima eficiência, ou seja, toda a carga deve ser consumida antes ainda do projétil atingir o fim do cano da arma. Qualquer carga propulsora não consumida até o projétil abandonar o cano da arma, não só resulta numa perda de eficiência, mas também aumenta o clarão (flash) produzido. Este flash pode ser extremamente prejudicial para o atirador principalmente em situação de tiro noturno ou de baixa luminosidade.

3. *Recuo* – É a força proveniente do ciclo de tiro, que, dependendo do tipo de arma, causa um impacto na palma da mão ou no ombro. Este impacto pode ser ligeiro ou violento e é também chamado de “coice”. Durante o ciclo de tiro, a pressão no interior do invólucro atua não só na base do projétil, mas também na culatra da arma. Este é o mecanismo que causa o efeito de recuo, “coice”, em diversas armas. Através de alguns fatores como a pressão produzida e o peso do projétil é possível calcular a energia produzida pelo recuo da arma. [1]
4. *Tempo do projétil dentro do cano* – Esta é outra das variáveis a ter em conta pela Balística Interna, sendo fácil de calcular. Contudo é necessário possuir alguns dados, tais como, o calibre da munição, o comprimento do cano e a velocidade do projétil, onde um dos parâmetros a ter em conta é a sua aceleração dentro do cano, considerando-se que esta é constante.

No estudo da Balística Interna devem ser tidos em conta variados factores, dependendo do que se pretende estudar. Um dos fatores mais importantes é a carga propulsora. A pólvora é a carga propulsora mais utilizada em calibres mais reduzidos. Esta é uma substância com algumas características específicas tais como não necessitar do oxigénio existente na atmosfera para a sua deflagração, uma vez que todo o oxigénio necessário é providenciado pelos próprios componentes, que são, simultaneamente, combustível e comburente, proporcionando a necessária propulsão ao projétil. [12] Na pólvora moderna utilizam-se aditivos, destinados essencialmente a permitir um melhor controlo da velocidade de combustão, bem como estabilizar e preservar as respetivas características, durante o armazenamento e transporte.

Dentro das pólvoras mais utilizadas, existem características próprias dependendo do tipo de pólvora, isto leva à existência de mais variáveis importantes nos diversos estudos efetuados no âmbito da Balística Interna. Dentro desses estudos evidencia-se o estudo da velocidade do projétil desde que vence a inércia inicial até à sua saída pelo cano da arma; a energia produzida pelo recuo, “coice”, da arma, calculada pela fórmula $FT = VM$ em que F corresponde à força em “pounds”, T que corresponde ao tempo em que é exercida força sobre o projétil e M corresponde à massa da arma; e a medição da pressão dentro do cano da arma e V corresponde à velocidade máxima, expressa em metros por segundo (m/s) atingida pelo projétil dentro do cano da arma. [1]

As análises em Balística Interna deveriam ser realizadas em condições ideais, mas com a certeza de que normalmente não é possível replicá-las em casos reais. Nomeadamente na deflagração de uma carga, podem existir discrepâncias que resultam de causas diferentes e complexas, como é o caso dos turbilhões gasosos, com elevadas velocidades e pressões, resultantes da deflagração da pólvora, que provocam erosão nos grãos, o que se traduz num substancial aumento das emissões gasosas. A dimensão e forma do grão de uma determinada carga são, normalmente, consideradas como invariáveis, o que não corresponde à realidade, se os analisarmos com o devido cuidado, estes apresentam imperfeições, ainda que muito pequenas, são derivadas do seu processo de fabrico. Por motivos idênticos também não existe homogeneidade absoluta no que respeita à composição química dos diferentes grãos de uma mesma carga. Também não se verifica, em condições reais, uma simultaneidade na inflamação de todos os pontos do grão de pólvora, daí a dificuldade em obter-se uma reprodutibilidade perfeita dos possíveis exames balísticos.

2.4. Resíduos de Disparo (GSR)

2.4.1. Introdução

Para a resolução de um crime por arma de fogo, a identificação do indivíduo que a disparou é de extrema importância. Isto pode ser conseguido através da deteção de GSR nas mãos do suspeito, um factor importante no encaminhamento da investigação e como prova pericial. A utilização do *Scanning Electron Microscope – Energy-dispersive X-ray spectroscopy* (SEM – EDX) é uma grande mais-valia, apresentando uma vasta utilidade no âmbito das Ciências Forenses. Esta análise apresenta limitações, no que diz respeito ao tipo de partículas analisadas.

Deste modo é imperativo recorrer a outros constituintes do GSR de modo a obter mais informação pertinente para a investigação.

2.4.2. Formação do Resíduo de Disparo

Quando uma arma é disparada, um grande volume de material gasoso incandescente (cerca de 2000 °C) é produzido. Este material é composto por produtos de combustão

provenientes da carga propulsora que consiste em dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de água e óxidos de azoto. Na vasta nuvem de gases encontram-se partículas deflagradas e não deflagradas da carga propulsora e produtos da combustão do fulminante, no entanto esses resíduos podem ter diversas fontes tais como:

1. *Fulminante* – O fulminante consiste em quatro componentes base: o explosivo iniciador, o agente oxidante, o combustível e um sensibilizador. [5] Cada componente pode contribuir para os resíduos de disparo. O explosivo iniciador é basicamente um alto explosivo que se caracteriza pela sua sensibilidade, pois explode apenas com o embate do percutor no próprio fulminante. O iniciador mais utilizado é o *estifnato de chumbo* ($C_6H_5N_3O_8Pb$) que é um explosivo tóxico usado como um componente de espoletas e misturas detonadoras para explosivos menos sensíveis, tais como a nitroglicerina. Para além deste também é frequente encontrar-se *cloreto de potássio* (KCl), *fulminato de mercúrio* ($Hg(CNO)_2$) e *azida de chumbo* ($Pb(N_3)_2$). O Agente Oxidante é utilizado para aumentar a temperatura de ignição, sendo o mais utilizado para o efeito o *nitrato de bário* ($Ba(NO_3)_2$), também se utiliza como agente oxidante o *nitrato de chumbo* ($Pb(NO_3)_2$) e o *peróxido de bário* (BaO_2). [5] Como combustível da reação utiliza-se o sulfureto de antimónio (Sb_2S_3), *tiocianato de chumbo* ($Pb(SCN)_2$), *zircónio* (Zr) e *magnésio* (Mg). Também são utilizados como combustível e como sensibilizador o tetranitrato, trinitrotolueno e o tetril. [5]
2. *Carga propulsora* – todas as pólvoras são construídas de forma a conseguir uma queima rápida de modo a produzir uma rápida expansão de gás. Dependendo do tipo de pólvora em causa, os seus constituintes são diversificados. No caso de uma pólvora de base simples um dos principais compostos é a nitrocelulose, no caso da pólvora de base dupla, à nitrocelulose é adicionado cerca de 1 a 40% de nitroglicerina e nas pólvoras de base tripla é adicionado nitroguanidina. Nas pólvoras modernas (pólvoras sem fumo) são adicionados outros aditivos, tais como, estabilizadores, inibidores de “flash”, plastificantes, gelatinizantes, etc. Dependendo da sua utilização, uma pólvora em particular pode ter um ou mais destes aditivos. [1, 8]

3. *Projéteis* – Sendo um dos elementos constituintes e fundamentais do ciclo de tiro, os projéteis são um dos contribuintes de resíduos de disparo. Os resíduos deixados pelo projétil vão depender de vários fatores, desde as condições de preservação do projétil até ao tipo de projétil. No caso de projéteis *Full Metal Jacket* (FMJ) que são revestidos por uma liga de cobre e zinco (entre 5 e 10%), os resíduos deixados são diminutos, quando comparados com um projétil do tipo soft – point, em que a liga usada é o chumbo, uma substância mais friável. [6]
4. *Outras fontes* – Os resíduos de disparo podem ter inúmeras origens desde que implicados no ciclo de tiro. Esses resíduos podem ter origem desde os invólucros, até ao material proveniente da abrasão que o cano sofre no aquando da passagem do projétil. Os resíduos provenientes de anteriores disparos e de produtos utilizados na manutenção das armas também poderão influenciar e ser outra fonte de resíduos. [6]

2.4.3. Distribuição das partículas (GSR)

No momento do disparo de uma arma, a grande maioria dos resíduos de disparo é ejetada a uma grande velocidade através do cano da arma, sendo projetada no sentido do tiro. No caso de armas semiautomáticas e automáticas, o ciclo de tiro é constituído por várias etapas, ocorrendo o escape de gases pela janela de ejeção, no momento em que o invólucro é ejetado e é colocada uma nova munição na câmara da arma. Nos revólveres, as partículas escapam pelo espaço existente entre o tambor do revólver e o início do cano da arma. No caso deste tipo de armas são libertados muitos resíduos, isto porque, devido ao elevado escape de gases não aproveitados para vencer a inércia do projétil, é libertada uma grande nuvem de gases repleta de resíduos. [1]

No caso de espingardas e armas de *pump action* (*shotguns*) é um pouco diferente. No caso da arma se encontrar em tiro automático, os gases escapam através da janela de ejeção. Neste caso encontram-se muitos resíduos de disparo na mão do executante do disparo (depende da mão utilizada para premir o gatilho). No caso de a arma funcionar de forma manual, em que é necessário a ação do atirador para ejetar o invólucro após o disparo e colocar uma nova munição, os gases saem quase todos pelo cano da arma, sendo quase nulo a presença de resíduos de disparo na mão do atirador (fig. nº 6). A deposição de resíduos apenas poderá acontecer no momento em que o atirador realiza a extração e respetivo carregamento da arma. [1, 6]

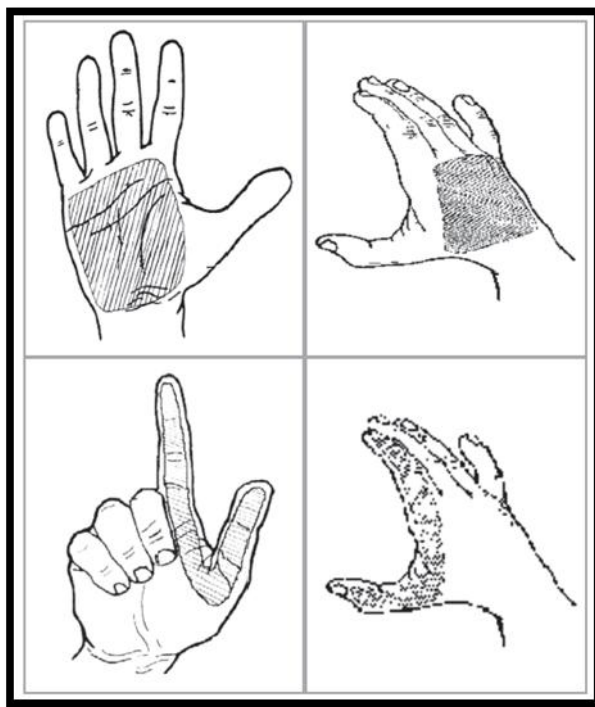


Figura 6 – Regiões de maior concentração de GSR nas mãos do atirador. [32]

Para além dos resíduos que saem da arma existem ainda outros locais onde estes estarão presentes, como no interior do próprio invólucro, no interior do cano e no interior da câmara da arma.

A grande maioria dos resíduos de disparo produzidos durante o tiro consiste em partículas queimadas e não queimadas da carga propulsora que são na sua maioria compostos orgânicos. O resto consiste em compostos metálicos deixados pelos resíduos do fulminante. São ainda encontrados, nos resíduos, partículas de chumbo que são volatilizadas da base do projétil ou cobre e zinco provenientes do interior do invólucro. [1]

2.4.4. Identificação das partículas (GSR)

2.4.4.1. Compostos Orgânicos

A quantidade de compostos orgânicos deixados após a deflagração da carga propulsora é enorme quando comparada com os resíduos deixados pelo fulminante. Tendo isto em conta, a deteção de GSR começou por se fazer a partir da identificação destes

componentes. Inicialmente eram utilizados testes para a identificação de nitritos e nitratos. [1]

Um dos testes mais populares para este tipo de identificação foi o teste de Walker (Walker, 1940), que utilizava papel fotográfico como meio de recolha e de retenção das partículas provenientes dos GSR (tabela nº 4). Depois da colheita de partículas, a presença de nitratos ou nitritos era feita a partir da observação direta do papel, pela coloração vermelha que adquiria, após um processo longo e demorado de tratamento com alguns reagentes que iriam indicar então a presença ou ausência dos nitritos ou nitratos nos resíduos recolhidos. [1] Apesar da sua complexidade assumia-se como um teste bastante eficaz e sensível, tendo também utilidade na determinação da distância de disparo. [1] Outros testes existem com utilidade semelhante, tais como, o teste de Greiss, Greiss Modificado, de Marshal e o Tewari, que funcionam de forma semelhante ao teste de Walker, no entanto, utilizam outros compostos químicos e as colorações obtidas na presença de nitritos e nitratos variam dependendo do teste efetuado. [1, 6]

Tabela 4– Compostos orgânicos presentes no GSR e respetiva origem. [3]

<i>Composto</i>	<i>Origem do composto</i>	<i>Composto</i>	<i>Origem do composto</i>
2,6,4- Trinitrotolueno (TNT)	Carga propulsora (pólvora)/ Fulminante	Dietil Ftalato	Carga propulsora (pólvora)
2,4- Dinitrodifenilamina (2,4-DPA)	Carga propulsora (pólvora)	Dimetil Ftalato	Carga propulsora (pólvora)
2,3-Dinitrotolueno (2,3-DNT)	Carga propulsora (pólvora)	Difenilamina (DPA)	Carga propulsora (pólvora)
2,4-Dinitrotolueno (2,4-DNT)	Carga propulsora (pólvora)	Etil centralite	Carga propulsora (pólvora)
2,6-Dinitrotolueno (2,6-DNT)	Carga propulsora (pólvora)	Etil Ftalato	Carga propulsora (pólvora)
2-Nitrodifenilamina	Carga propulsora (pólvora)	Goma arábica	Fulminante
4-Nitrodifenilamina	Carga propulsora (pólvora)	Metil celulose	Carga propulsora (pólvora)
Butil Ftalato	Carga propulsora (pólvora)	Metil centralite	Carga propulsora (pólvora)
Butilcentralite	Carga propulsora (pólvora)	Metil ftalato	Carga propulsora (pólvora)/ Fulminante
Cânfora	Carga propulsora (pólvora)	Nitrocelulose	Carga propulsora (pólvora)/ Fulminante
Carbazol	Carga propulsora (pólvora)	Nitroglicerina	Carga propulsora (pólvora)/ Fulminante
Carvão vegetal	Pólvora Negra	Nitroguanidina	Carga propulsora (pólvora)
Cresol	Carga propulsora (pólvora)	Nitrotolueno	Carga propulsora (pólvora)
Dextrina	Fulminante	N-nitroso-difenilamina (N-NDPA)	Carga propulsora (pólvora)
Diazodinitrofenol	Fulminante	Ácido Pírico	Carga propulsora (pólvora)
Diazonitrofenol	Fulminante	RDX	Carga propulsora (pólvora)
Dibutil Ftalato	Carga propulsora (pólvora)	Alginato de sódio	Fulminante

Outro teste muito utilizado é o teste da parafina, apresentado por Teodoro Gonzalez em 1933 na cidade do México. [1] Este teste envolve a colheita de GSR nas mãos do suspeito utilizando parafina quente. Depois de arrefecida é descascada a zona em que foi efetuada a colheita, a qual se encontra embebida com partículas de GSR. De seguida, a amostra recolhida é impregnada com spray contendo uma solução de Difenilbenzidina e Ácido Sulfúrico. Caso existam nitratos resultantes da pólvora parcialmente queimada ou intacta, obtém-se como resultado uma coloração azul-escuro. [1] Este teste para além

da informação sobre a presença de nitratos nas mãos também nos indica a distribuição / padrão de distribuição dessas partículas na mão do atirador. Por norma as partículas ou pelo menos a maioria do GSR encontra-se presente no dorso da mão e não na palma. Se isto acontecer é um bom indicador de que poderemos estar perante o atirador. Estes testes, no entanto, apresentam uma grande limitação. A fonte de nitratos é diversa, desde fertilizantes, tinta, açúcar e até a própria urina humana. Desta forma é difícil afirmar a partir destes testes que o individuo tem GSR nas mãos. Em 1935 o *Federal Bureau Investigation* (FBI) refere a falta de especificidade deste teste. [1]

Outras técnicas foram utilizadas na deteção de compostos orgânicos provenientes de GSR, tais como, o HPTLC para a deteção de nitrocelulose, um dos constituintes das pólvoras. No entanto, tal como os nitratos, este composto é pouco específico, estando presente em verniz para unhas, verniz para madeira e tintas. [1] A utilização de compostos orgânicos para determinar a presença de GSR revelou-se pouco específica, sendo que no âmbito criminal, a especificidade e a certeza dos resultados é essencial.

2.4.4.2 Compostos Inorgânicos e Metálicos

Grande parte dos constituintes de uma munição é metálica e inorgânica, o que pode constituir um grande contributo na identificação de GSR. No ciclo de tiro é verificado um grande aumento de temperatura do fulminante e da carga propulsora, excedendo-se em poucos milissegundos o ponto de vaporização do Pb 1620 °C, do Ba 1140 °C e do Sb 1380 °C. [3]

Quando se dá a iniciação do fulminante este atinge um ponto de saturação, levando a que as partículas vaporizadas condensem, o que dá origem aos resíduos provenientes do fulminante. Estudos indicam que os resíduos provenientes do fulminante são formados antes da carga propulsora ser iniciada [3, 5].

No momento em que a carga propulsora é iniciada pelo fulminante observa-se um segundo aumento da pressão e temperatura. Tal aumento leva a que o projétil inicie o seu movimento, até sair do cano da arma. Durante este processo, as partículas envolvidas, sujeitas a pressão e temperatura elevadas sofrem uma brusca diminuição de pressão e temperatura, originando a formação gotículas que acabam por solidificar. [3]

Wolten e Nesbitt [3] sugerem que as partículas de GSR formadas a partir de compostos inorgânicos devem ser divididas em duas categorias “partículas do fulminante” e “partículas do projétil”. As partículas do fulminante contêm óxidos, sulfuretos e outros sais que contêm oxigênio. Os constituintes do fulminante são compostos e não é expectável que possam ser reduzidos a substâncias elementares, no momento em que o fulminante é percutido, desta forma as partículas elementares são provenientes do material do projétil (tabela nº 5). [3]

Burnett [3] sugere que as partículas inorgânicas de GSR provenientes do projétil são resultantes do impacto deste no alvo, o que acontece quando o alvo está a menos de 70 cm. Esta distância não pode ser considerada fixa, uma vez que depende do tipo de arma, do calibre, do tipo de projétil e do tipo de alvo.

Tabela 5 - Compostos inorgânicos presentes no GSR e respetiva origem. [3]

<i>Composto</i>	<i>Origem do composto</i>	<i>Composto</i>	<i>Origem do composto</i>
Alumínio	Fulminante / Invólucro	Peróxido de chumbo	Fulminante
Sulfato de alumínio	Fulminante	Estifnato de chumbo	Fulminante
Antimónio	Invólucro / Projétil	Tiocianato de chumbo	Fulminante
Sulfato de antimónio	Fulminante	Magnésio	Fulminante
Sulfeto de antimónio	Fulminante	Fulminato de mercúrio	Fulminante
Arsénio	Invólucro	Mercúrio	Fulminante
Nitrato de bário	Fulminante / Carga propulsora (pólvora)	Níquel	Invólucro
Peroxido de bário	Fulminante	Nitrato	Carga propulsora (pólvora negra)
Bismuto	Invólucro	Fósforo	Invólucro
Boro	Fulminante	Cloreto de potássio	Fulminante
Bronze	Projétil	Nitrato de potássio	Carga propulsora (pólvora) / Fulminante
Carbonato de cálcio	Carga propulsora (pólvora)	Azul da prússia	Fulminante
Silicato de cálcio	Fulminante	Bronze vermelho	Projétil
Crómio	Projétil	Silicone	Fulminante
Cobre	Projétil / Invólucro	Nitrato de sódio	Fulminante
Tiocianato de cobre	Fulminante	Sulfato de sódio	Carga propulsora (pólvora)
Ouro	Fulminante	Aço	Projétil / Invólucro
Ferro	Projétil	Enxofre	Fulminante / pólvora negra
Chumbo	Projétil	Titânio	Fulminante
Azida de chumbo	Fulminante	Tungsténio	Projétil
Dióxido de chumbo	Fulminante	Zinco	Revestimento do fulminante
Nitrato de chumbo	Fulminante	Peroxido de zinco	Fulminante

Em 1959, Harrison e Gillroy desenvolveram um teste para a identificação de chumbo, bário e antimônio. A maioria dos compostos do fulminante é uma boa fonte de GSR. Neste teste o dorso e a palma da mão são submetidas a limpeza com utilização de um cotonete embebido em Ácido Hidroclorídrico diluído. As partículas de GSR ficam expostas a um meio ácido. Após secagem, a amostra é tratada com uma solução iodada, seguida de outras que evidenciam diferentes compostos. [1] Posteriormente é verificada uma reação colorimétrica em que pontos de cor laranja indicam Antimônio, a cor vermelha indica a presença de Bário e a cor violeta indica a presença de Chumbo. [1]

Ao longo dos anos diversas técnicas foram desenvolvidas tendo em conta a sensibilidade, especificidade, duração e custo do método analítico, tendo-se iniciado com os testes colorimétricos, passando em 1966 pelo uso de Análise por Ativação de Neutrões (Ruch et al., 1964) [1]. Já em 1972 Green e Sauve utilizaram a Espectrometria de Absorção Atômica, que se revelou uma técnica extremamente sensível e precisa a nível analítico, mas com uma grande limitação ao nível da sua especificidade (Green and Sauve, 1973). Muitas outras técnicas foram testadas mas a sua credibilidade foi sempre posta em causa. A técnica com maior sucesso e aceitação nos dias de hoje foi a análise de GSR com a utilização de SEM – EDX. [2]

2.5. Métodos Analíticos

2.5.1. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

A técnica de *Gas chromatography - Mass Spectrometry*, GC-MS, apresenta-se como uma técnica avançada, fiável e com grande sensibilidade na análise de compostos voláteis, permitindo obter informações sobre misturas de compostos sintéticos ou naturais. A nível instrumental esta técnica consiste na junção de um cromatógrafo gasoso a um espectrómetro de massa, que funciona como detetor, permitindo a obtenção de informações tanto qualitativas quanto quantitativas. [24]

O GC-MS é altamente seletivo. Desta forma, a amostra a analisar, mesmo sendo constituída por uma mistura de compostos, não necessita separação prévia. [24]

A espectrometria de massa funciona em alto vácuo para evitar colisões moleculares durante a separação dos iões. Por sua vez, a cromatografia é intrinsecamente uma técnica de alta pressão. A amostra é injetada no capilar do GC, esta coluna capilar é

diretamente conectada à entrada do espectrómetro de massa através de uma linha de transferência aquecida. [24] Os componentes injetados são ionizados e fragmentados na fonte de ionização e posteriormente analisados e detetados.

O GC necessita de quantidades diminutas de analito e apresenta uma grande sensibilidade, daí o acoplamento ao espectrómetro de massa ser eficaz, pois este como detetor permite identificar quantidades de amostra muito reduzidas. A espectrometria de massa é uma técnica analítica poderosa, usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar compostos conhecidos e fornecer informação sobre a estrutura dos compostos. As análises são efectuadas com quantidades reduzidas de amostra, (em geral de 10^{-9} a 10^{-12} g), daí que seja uma técnica com vastíssimas e importantes aplicações. É uma técnica analítica com um elevado nível de especificidade e uma enorme sensibilidade. O espectrómetro de massa funciona sob o sistema de vácuo e a pressão deve ser baixa (10^{-4} torr a 10^{-8} torr). [24, 25]

Após a introdução da amostra, na fase gasosa, os iões são gerados na câmara de ionização (quer por perda ou ganho de electrões, o que pode dar-se de várias formas, consoante o tipo de ionização e o modo de trabalho (positivo ou negativo)). Uma vez formados, os iões, na fase gasosa, são electrostaticamente dirigidos para um analisador de massa, onde são separados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z) e finalmente são detectados (pelo detector) (fig. nº 7).

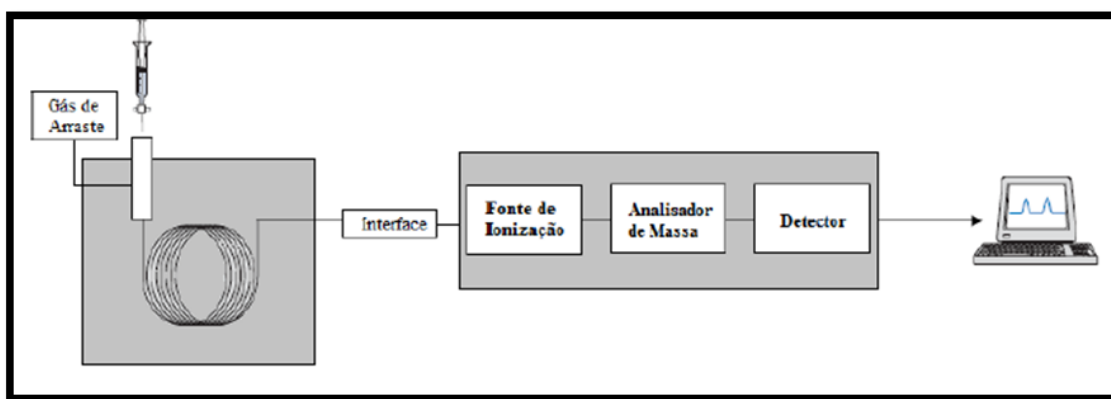


Figura 7 – Esquema de um sistema típico de GC-MS. [25]

O resultado da ionização, separação de iões e detecção é um espectro de massa que pode fornecer dados importantes como a massa molecular do composto em estudo ou até mesmo informação estrutural com base nos iões fragmento observados. Existem várias técnicas de ionização, tais como, a ionização química, ionização por bombardeamento

com átomos rápidos, a electroionização, entre outros. [25] A técnica mais utilizada mais utilizada para produzir iões em fase gasosa é a electroionização.

A electroionização consiste essencialmente na ionização de substâncias voláteis. Este processo envolve a “ interacção” das moléculas da amostra em fase gasosa com um feixe de electrões energéticos, gerados por um filamento aquecido (geralmente de tungsténio ou tungsténio e rénio). A energia do feixe de electrões é normalmente de 70eV (esta energia é escolhida porque, além de permitir a ionização pretendida, pequenas oscilações de energia não alteram muito a corrente iónica e portanto, conduzem a resultados mais reprodutíveis). [25] Após o impacto do feixe electrónico, as moléculas da amostra na fase gasosa podem perder ou ganhar um electrão, ficando carregadas positivas ou negativamente.

Com a utilização de um feixe electrónico de 70 eV, há energia suficiente para causar fragmentação nas moléculas. [25]

O espectro de massa contém os picos correspondentes a iões com várias razões m/z e várias abundâncias, função do número de iões que chega ao detector. Os padrões de fragmentação do ião molecular dependem da estrutura da molécula, de tal forma que estruturas semelhantes têm em geral espectros de massa semelhantes.

Capítulo 3 – Metodologia Experimental

Capítulo 3

3. Metodologia Experimental

Neste capítulo encontra-se descrito todo o material utilizado para a realização prática deste trabalho. Toda a componente experimental encontra-se descrita, tendo em conta as diversas fases do trabalho, desde a preparação do material, até à análise por GC-MS.

3.1. Material e Métodos

3.1.1. Material

- Difenilamina ($C_{12}H_{11}N$) da Fluka AG, Chem Fabrik CH-9470, lote: 42750, grau de pureza $\geq 99\%$, Massa Molar = 169,23;
- Etil-centralite (N,N'-Dietil-N-N'-difenilureia), ($C_{17}H_{20}N_2O$), da Trade TCI Mark, lote: D485 TCI-EP;
- N-nitrosodifenilamina ($C_{12}H_{10}N_2O$), da Sigma Chemical, lote: 90H2605, Massa Molar = 198,2.
- 2-nitrodifenilamina ($C_{12}H_{10}N_2O_2$) da Aldrich Chemical, lote:15717-1, grau de pureza = 98 %, Massa Molar = 214,22.
- 4-nitrodifenilamina ($C_{12}H_{10}N_2O_2$) da Aldrich Chemical, lote: 10357-8, grau de pureza = 99 %, Massa Molar = 214,22
- Diclorometano (CH_2Cl_2), da SDS, lote: P8M011128M, UN: 1593, com grau de pureza = 99,9 %.
- N-Hexano ($(CH_3CH_2)_4CH_3$) da Lab-Sacn Analytical Science, lote: C36C11X, grau de pureza = 99 %.
- Munições 9 mm LUGER FMJ da Sellier & Belliot, lote: 6355-1B;
- Munições 9 mm Parabellum FMJ da Fábrica Nacional de Munições (FNM), Mod. 374, lote: 93-03;
- Suporte de alvos;
- Suporte de arma;
- Alvos de cartolina A4 120 g/m²;
- Eppendorfs com capacidade para 2 ml;
- Cotonetes;
- Tesoura;
- Pinça;
- Compasso;
- Régua

3.1.2. Instrumentação

- GC-MS – GC da Thermo Scientific Trace GC Ultra, MS da Thermo Scientific ITQ 900.
- Balança digital de precisão Mettler Toledo XP 26 DeltaRange Microbalance, 2 µg – 22 g
- Pistola Glock 19, calibre 9 mm com carregador de quinze munições
- Micropipetas
- Lupa estereoscópica Leica S4E, com ampliação máxima de 35x
- Paquímetro digital S_Cal Pro IP 67
- Microscópio de comparação Leica FSC

3.2. Procedimentos

3.2.1. Arma e Disparos experimentais

A arma utilizada para este estudo foi a Glock modelo 19 de calibre .360/9 mm de origem austríaca e carregador de quinze (15) munições (fig. nº 8).

Foram disparadas (11) onze munições de 9 mm LUGER FMJ da Sellier & Bellot, com origem na República Checa, apresentando um peso total por munição de 12,1 g, peso de invólucro de 4,2 g, peso de projétil de 7,5 g e 0,38 g de carga propulsora, e (11) onze munições de 9 mm LUGER FMJ da Fábrica Nacional de Munições, de origem portuguesa, apresentando um peso total por munição de 11,99 g, peso de invólucro de 4,1 g, peso de projétil de 7,49 g e 0,32 g de carga propulsora



Figura 8 - Arma utilizada para a realização dos disparos teste (Glock modelo 19 de calibre 9 mm).

Os disparos foram realizados a uma distância de 10 cm do alvo. O alvo é constituído por duas folhas de platex com 5 mm de espessura e uma placa de zinco com 2 mm de espessura, sendo coberto por uma folha de cartolina com 120 g/m².

Para a realização do disparo a arma foi apoiada num suporte de madeira de forma a manter constante a distância ao alvo. Os disparos foram efetuados um de cada vez, colocando a munição no carregador da arma, procedendo de seguida ao seu carregamento. Entre disparos foi realizada a limpeza ordinária da arma.

3.2.2. Limpeza dos alvos (Swabbing)

Após o disparo, o alvo (folha de cartolina) foi retirado do suporte, transportado e colocado numa bancada limpa, onde se procedeu à limpeza através da técnica da dupla limpeza. A primeira limpeza foi executada com um cotonete humedecido com aproximadamente 80 µl de *Diclorometano* (CH₂Cl₂), seguindo-se uma segunda limpeza realizada nas mesmas condições. A área de limpeza foi limitada a um círculo com 6 cm de raio, tendo como centro de referência o orifício realizado pela entrada do projétil. (fig. nº 9).

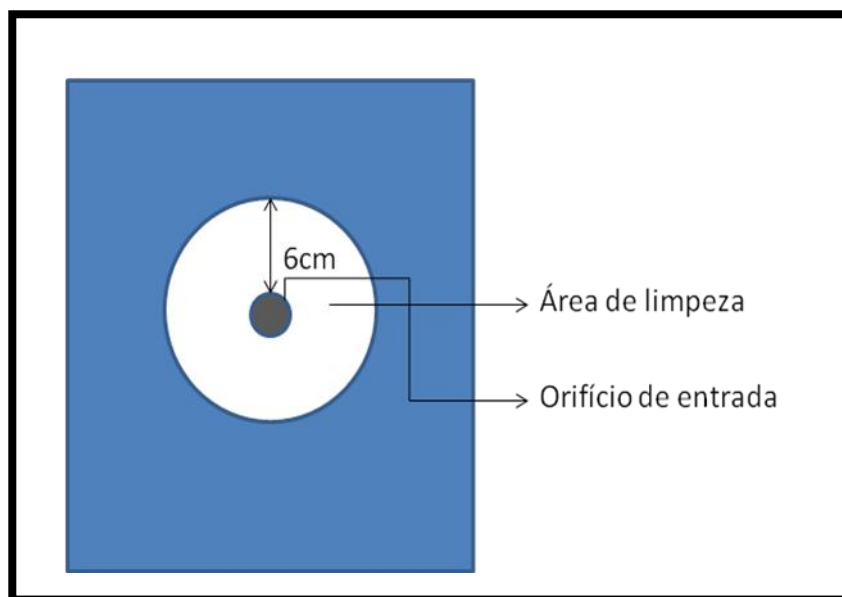


Figura 9 – Esquema do alvo, com indicação da área de limpeza (zona em que se efetuou o procedimento de recolha com o cotonete embebido em diclorometano).

Após a limpeza o cotonete foi cortado, sendo a zona utilizada para a limpeza colocada dentro de um *eppendorf* contendo 1 ml de Diclorometano. De seguida os *eppendorfs* foram armazenados num armário sem luminosidade durante 24 horas (tempo de extração).

3.2.3. Caracterização morfológica da pólvora

Para a caracterização morfológica da pólvora foi, numa primeira fase, utilizado o método de observação direta, seguido de uma observação com recurso a uma lupa estereoscópica (Leica) que permite ampliações até 35×. Esta observação à lupa permitiu uma clara observação da textura e coloração da pólvora. Para registo fotográfico e respetiva medição do grão recorreu-se ao microscópio de comparação Leica FSC com uma ampliação de 60×. Para análise da dimensão do grão foi realizada a medição de (5) cinco grãos, selecionados ao acaso, registando-se a respetiva média aritmética. Para o registo recorreu-se à medição do maior eixo do grão e da sua espessura. Neste trabalho apenas foi caracterizada a pólvora antes da deflagração. Para uma caracterização completa e comparação, para além da pólvora antes da deflagração, o GSR também deverá ser estudado ao nível morfológico. Nesta análise, a comparação do tipo de grão foi conseguida recorrendo-se a um microscópio eletrónico de varrimento.

Protocolo de caracterização morfológica:

1. Retirar a pólvora do interior da munição com recurso ao martelo cinético;
2. Para evitar contaminação, o martelo cinético é limpo entre cada munição;
3. Observação direta, seguida de observação com recurso à lupa estereoscópica (ampliação 35×);
4. Registo fotográfico com recurso ao microscópio de comparação Leica FSC (ampliação 60×)
5. Registo da forma, textura, coloração e medidas do grão.

Características técnicas do registo fotográfico

O registo fotográfico foi realizado com recurso ao microscópio de comparação Leica FSC com câmara fotográfica acoplada. O tratamento de imagem foi realizado com recurso ao Software Leica ID-M-Series (versão Dezembro de 2011).

As características técnicas para captura fotográfica estão apresentadas na tabela nº 6.

Tabela 6 – Características técnicas referentes ao registo fotográfico de grãos de pólvora (Leica FSC, e software Leica ID-M-Series)

Características técnicas	Pólvora S&B	Pólvora FNM
Ampliação	60x	60x
Tempo de exposição	18,5 ms	17,5 ms
Formato de captura	2592 x 1944 Interlaced larged HQ	2592 x 1944 Interlaced larged HQ
Tamanho real da imagem	8702,85 µm x 6527,14 µm	8702,85 µm x 6527,14 µm
Tamanho da imagem	2592 x 1944	2592 x 1944

3.2.4. Preparação de amostras e padrões

Padrões de Etil-centralite

1. Pesar 1 mg de EC pura e colocar dentro de um tubo *ependorf*;
2. Adicionar 1 ml de diclorometano (solvente de extracção);

3. Aguardar 2 h, mantendo o tubo em local seco e escuro;
4. Proceder à análise por GC-MS;
5. Repetir o procedimento com 2 mg; 3 mg; 4 mg e 5 mg.

Padrões de Difenilamina

1. Pesar 1 mg de EC pura e colocar dentro de um tubo *eppendorf*;
2. Adicionar 1 ml de diclorometano (solvente de extração);
3. Aguardar 2 h, mantendo o tubo em local seco e escuro;
4. Proceder à análise por GC-MS;
5. Repetir o procedimento com 2 mg; 3 mg; 4 mg e 5 mg.

Amostra de pólvora

A preparação da amostra de pólvora foi realizada em várias etapas:

1. Separação dos vários componentes da munição (projétil, invólucro e pólvora), recorrendo-se a um martelo cinético, e colocar a pólvora num recipiente de plástico tipo *eppendorf*;
2. Num *eppendorf* colocou-se 1 ml de diclorometano (solvente de extração);
3. Transferiu-se para o *eppendorf* 100 mg de pólvora;
4. Guardou-se o *eppendorf* num local seco e sem luminosidade durante 2 h, de modo a conseguir-se a extração dos estabilizadores e derivados;
5. Transferiu-se toda a amostra para um vial, procedendo-se, de imediato, à sua análise por GC-MS .

Amostra de pólvora (GSR)

A preparação da amostra de pólvora proveniente de resíduos de disparo começa com a preparação e limpeza da arma. Este processo decorre em duas fases:

1ª Fase (Preparação do material e instrumentação)

1. Limpeza da arma, com especial atenção ao cano e culatra;
2. Preparar suporte de alvos e suporte de arma (depois de a arma estar apoiada no suporte, a extremidade do cano encontra-se a uma distância de 10 cm do alvo);

3. As munições são colocadas uma de cada vez no carregador;
4. Entre disparos é realizada uma limpeza ordinária da arma com maior incidência no cano e culatra;
5. Depois de municada, a arma é carregada (este processo é repetido munição a munição).
6. Numa bancada próxima do local são colocados os *eppendorfs* contendo 1 ml de diclorometano (solvente de extracção).

2ª Fase (Colheita da amostra)

1. Após o disparo, o alvo (folha de cartolina A4) é retirado do suporte e colocado em cima de uma bancada;
2. Procede-se à sua limpeza como referido no ponto 3.2.2.;
3. É colocado um alvo novo para cada disparo;
4. A amostra é transportada e armazenada em local seco e sem luminosidade durante 24 h (tempo de extração dos estabilizadores);
5. Toda a amostra é transferida para um vial e, de seguida, analisada por GC-MS.

3.2.5. Método analítico (GC-MS)

A técnica analítica utilizada foi a de GC-MS. O cromatógrafo gasoso (Trace GC Ultra) e o espectrómetro de massa (ITQ 900) foram adquiridos à Thermo Scientific.

O método cromatográfico utilizado teve presente os seguintes parâmetros: temperatura inicial da coluna de 40 °C; um gradiente térmico de 10 °C por minuto até aos 350 °C. A temperatura do injetor e do detetor foi mantida a 280 °C. Como fase móvel utilizou-se o hélio, com um fluxo constante de (1,2 ml/min). O volume de amostra injetado foi de 1 µl, em modo *split*.

Os espectros de massa de electroinonização (Modo positivo (+) - Energia dos electrões “bombardeantes” de 70 eV) foram obtidos no modo de *full scan*, ou seja, no modo de varrimento contínuo (varrimento de massas num intervalo de razões m/z 50 a 650).

Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados

Capítulo 4

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

O início deste trabalho foi muito anterior à análise por GC-MS. As primeiras análises foram realizadas por HPTLC, onde foi definido qual o melhor reagente de extração e qual a área ideal de limpeza. O HPTLC apresentou bons resultados qualitativos, sendo uma técnica rápida, de baixo custo e com grande capacidade para identificar os estabilizadores DPA e EC e respetivos derivados (anexo I). Por outro lado esta técnica apresenta uma limitação, tendo em conta o material analisado, ou seja, o seu limite de deteção é muito baixo, em comparação com o GC-MS, impossibilitando assim obter resultados quantitativos.

Assim sendo, optou-se por realizar a análise de todas as amostras pro GC-MS, deste modo, obteve-se resultados qualitativos e quantitativos.

4.1. Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica das amostras de pólvora foi realizada tendo em conta diversos aspetos, tais como a dimensão, forma, cor e textura. Para melhor análise das características da pólvora recorreu-se a uma lupa estereoscópica com a ampliação de 35×. Para registo fotográfico recorreu-se ao microscópio de comparação Leica FSC com ampliação de 10× e 60× (fig. nº 10 e 11)

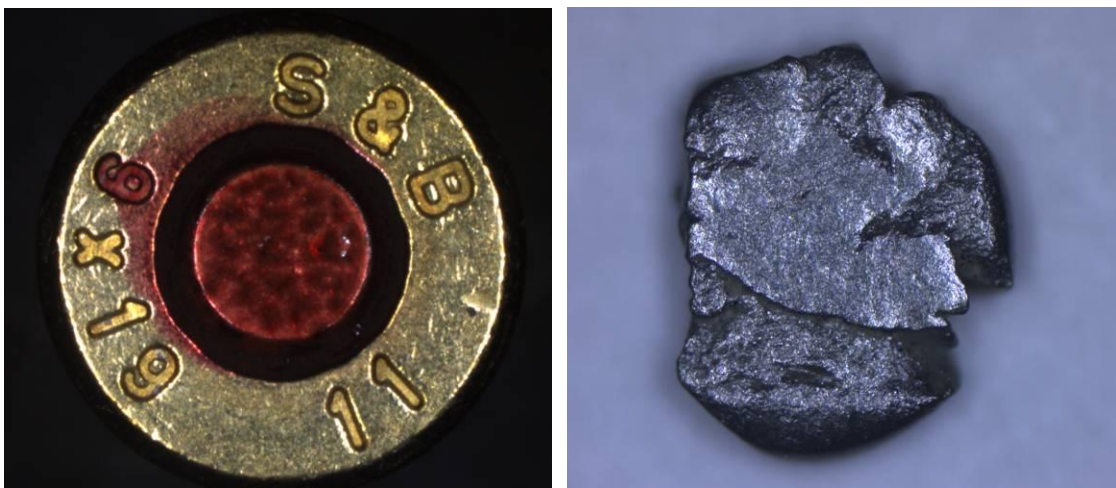


Figura 10 – Headstamp da munição Sellier & Belliot de 9 mm, com a inscrição “S&B 11 9x19” e respetivo grão de pólvora fotografado com uma ampliação de 60×.

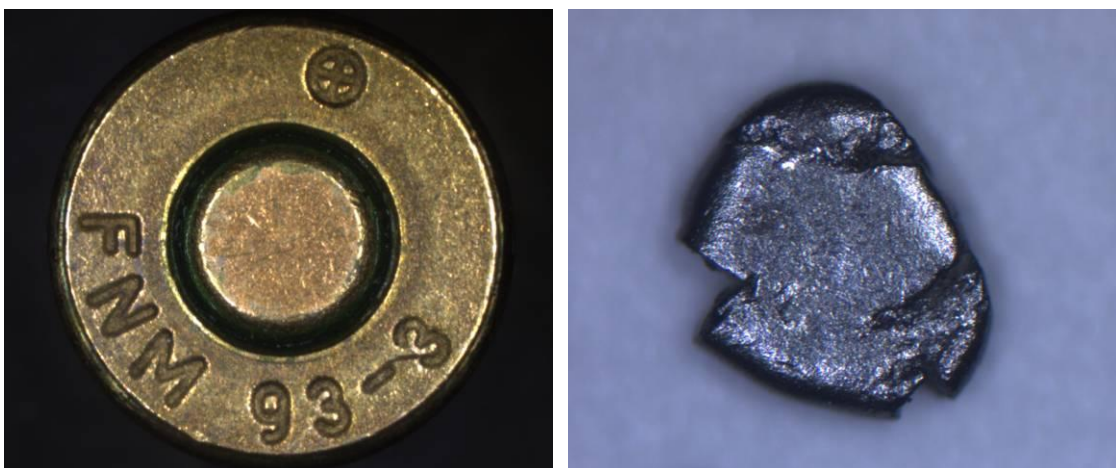


Figura 11 - Headstamp da munição da Fábrica Nacional de Munições de 9 mm, com a inscrição “FNM 93-3” e respetivo grão de pólvora fotografado com uma ampliação de 60×.

Da análise da cor das duas amostras verifica-se uma grande semelhança, apresentando ambas uma cor negra/cinzentos-escuro, com um brilho semelhante ao da grafite.

A grafite apresenta diversas funções quando associada à pólvora, tais como:

1. Garantir a anti corrosão da pólvora;
2. Impedir a aglutinação dos grãos;
3. Prevenir a formação de faíscas provenientes da eletricidade estática;

A textura apresenta-se lisa em quase toda a sua superfície, apesar de apresentar alguma irregularidade (fig. nº 10 e 11) que pode servir para aumentar a superfície de contato com o oxigénio na fase de combustão.

Quanto à forma e dimensão, estas pólvoras apresentam algumas variações. De uma forma geral os grãos apresentam-se como flocos em discos “*disk flakes*” (fig. 10 e 11) [13].

Quanto às dimensões as duas pólvoras apresentam poucas variações. Na tabela nº 7 encontram-se as dimensões médias dos grãos de pólvora tendo em conta o maior eixo, bem como a espessura do grão.

Tabela 7– Média das medidas dos vários parâmetros da pólvora das munições S&B e FNM.

Pólvora	Designação	Dimensão (mm)
S&B	a)	1,29
	b)	0,26
FNM	a)	0,92
	b)	0,21

No caso da pólvora presente nas munições S&B a média obtida para o maior eixo é de 1,29 mm, quanto à espessura a média apresentada é de 0,26 mm. No caso da pólvora das munições da FNM os valores obtidos para o maior eixo do grão é de 0,92 mm, quanto à espessura a média o valor é de 0,21 mm. Estas medições estão de acordo com o esquema apresentado na figura nº 12.

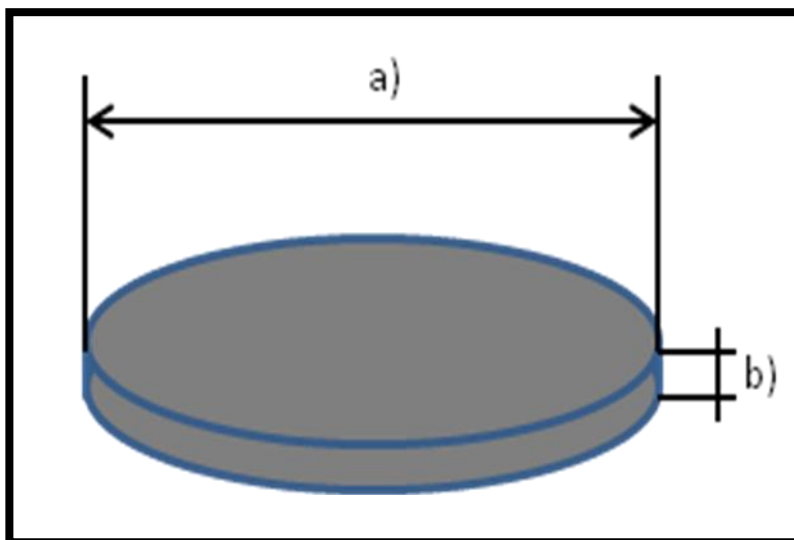


Figura 12 – Esquema exemplificativo da forma como foram realizadas as medições do grão de pólvora; a) maior comprimento do grão; b) maior espessura do grão.

4.2. Caracterização Química dos Estabilizadores de Pólvora e de Resíduos de Pólvora

4.2.1. Amostras Padrão (DPA, EC, N-NO-DPA, 2-NO₂-DPA e 4-NO₂-DPA)

Para proceder à análise qualitativa e quantitativa dos estabilizadores recorreu-se a soluções padrão. A metodologia de análise encontra-se descrita no ponto 3.2.4. Os valores das áreas cromatográficas utilizadas para a equação de regressão linear estão apresentadas na tabela nº 8.

Tabela 8– Área cromatográfica dos estabilizadores correspondentes aos iões moleculares de DPA e EC (padrões).

	Estabilizadores			
	(Área cromatográfica)			
	DPA	EC	N-NO-DPA	2-NO ₂ -DPA 4-NO ₂ -DPA
1 mg	352292275	590897372	756907	191835220
2 mg	501936368	3941600806	907629,7	2100755612
3 mg	642266071	7974578676	1019898,7	3128149265
4 mg	768996412	10003292297	1113137,9	6207346358
5 mg	985732656	11908562953	1189175,9	7766712383

4.2.1.1. Difenilamina

Da análise por GC-MS da amostra padrão de DPA, ao tempo de retenção (T_r) = 15,69 min, identificou-se, no espectro de massa, o íon molecular do DPA (m/z) = 169,33, correspondente ao pico base do espectro (fig. nº 13). Para quantificação mediu-se a área do pico, obtendo-se a curva padrão com a equação $y = 2E+0,8x+2E+0,8$, e com $R^2 = 0,9908$ (gráfico nº 4).

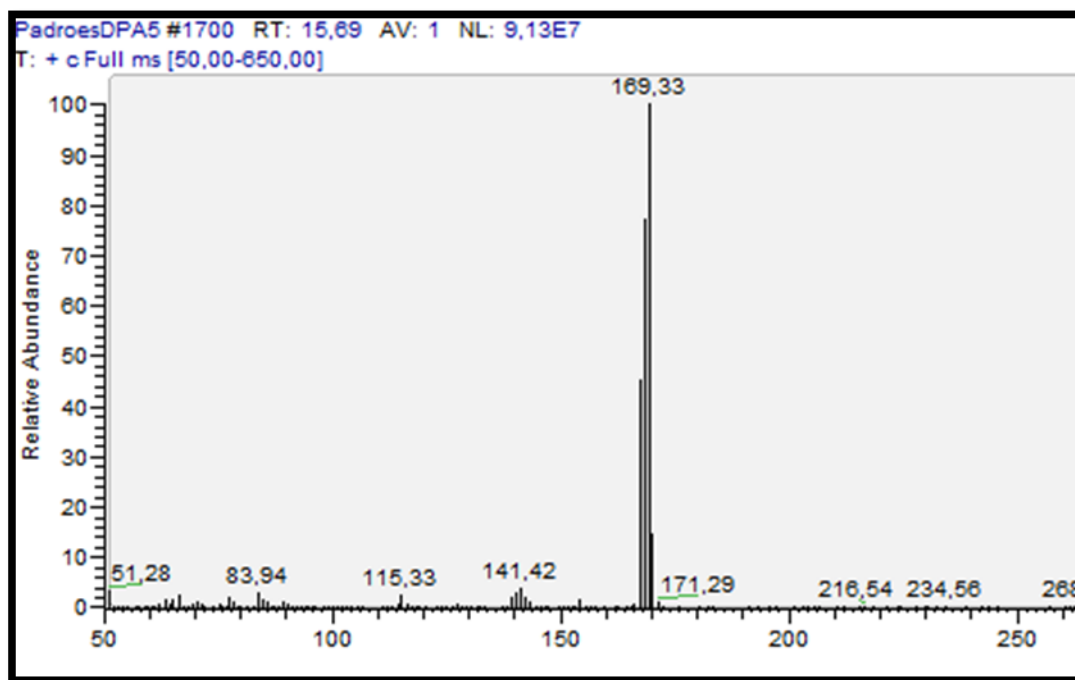


Figura 13 - Espectro de massa da DPA (T_r = 15,69 min; Íon Molecular m/z = 169,33).

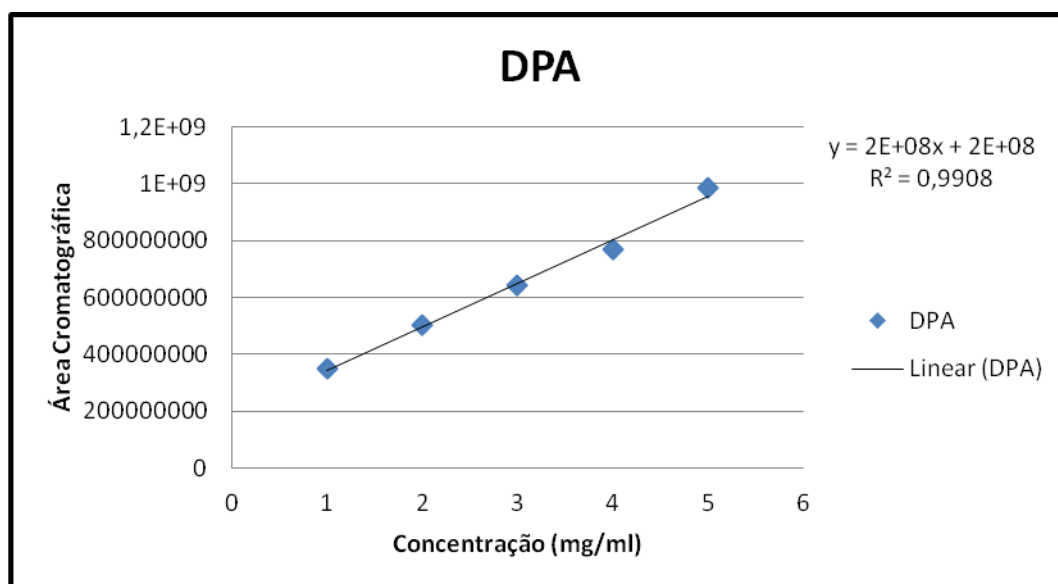


Gráfico 4 – Reta de calibração do padrão de DPA, com respetiva equação da reta e R^2 .

4.2.1.2. Etil-centralite

Da análise da amostra padrão de EC identificou-se no espectro de massa ao tempo de retenção $Tr = 18,54$ min, o ião molecular de EC $m/z = 268,8$, que corresponde também ao pico base (Fig. nº 14). Para quantificação, mediu-se a área do pico (ião molecular), obtendo-se a curva padrão com a equação $y = 3E+0,9x-2E+0,9$, e com $R^2 = 0,9754$ (Gráfico nº 5), neste caso também se deverá ter em atenção o fragmento de $m/z = 120$, pois devido à instabilidade da EC é formado em grande quantidade.

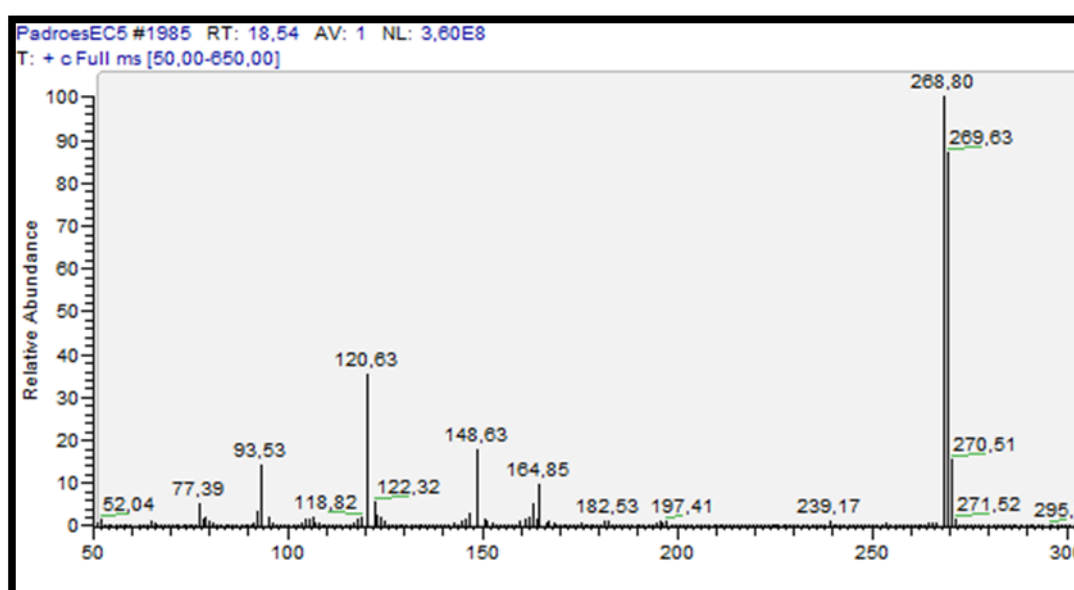


Figura 14 – Espectro de massa da EC ($Tr = 18,54$ min; Ião Molecular $m/z = 268,8$).

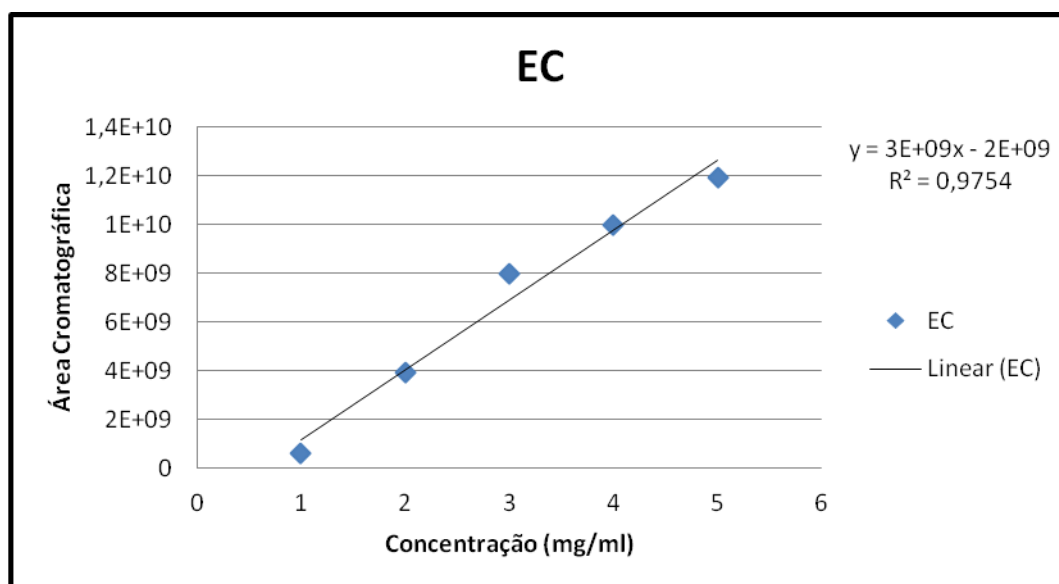


Gráfico 5 – Reta de calibração do padrão EC com respetiva equação da reta e R^2 .

4.2.1.3. *N*-nitrosodifenilamina

Da análise da amostra padrão de *N*-nitrosodifenilamina identificou-se no espectro de massa ao tempo de retenção $Tr = 17,09$ min, o ião molecular de $m/z = 198,02$, mas que não é correspondente ao pico base, sendo este o de $m/z = 168,02$. Este facto pode dever-se à fragmentação por perda do óxido nítrico (NO) (Fig. nº 15). Para quantificação mediu-se a área do ião molecular, obtendo-se a curva padrão com a equação $y = 107005x + 676336$, e com $R^2 = 0,9822$ (Gráfico nº 6).

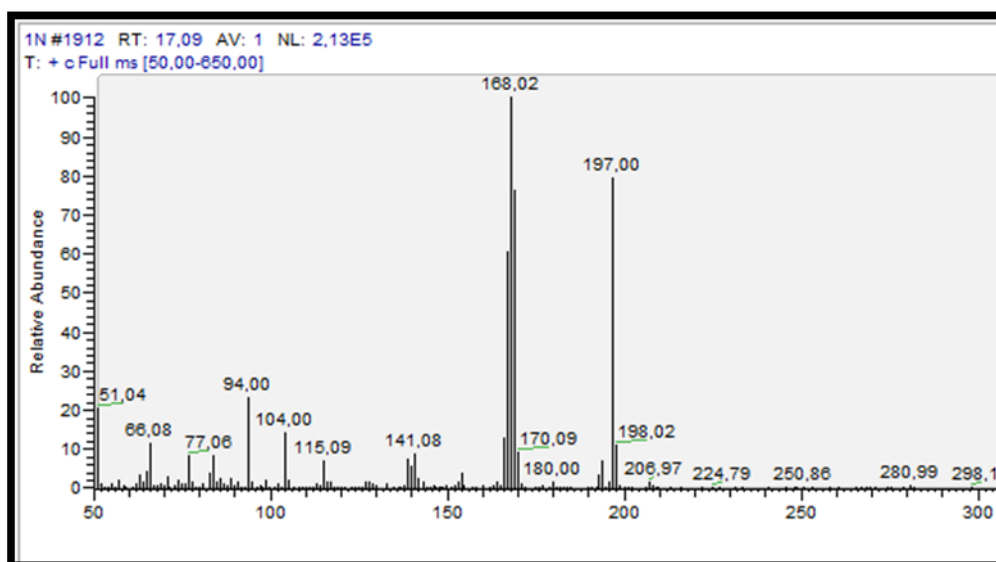


Figura 15 - Espectro de massa do N-NO-DPA ($Tr = 17,09$ min; Ião Molecular $m/z = 198,02$).

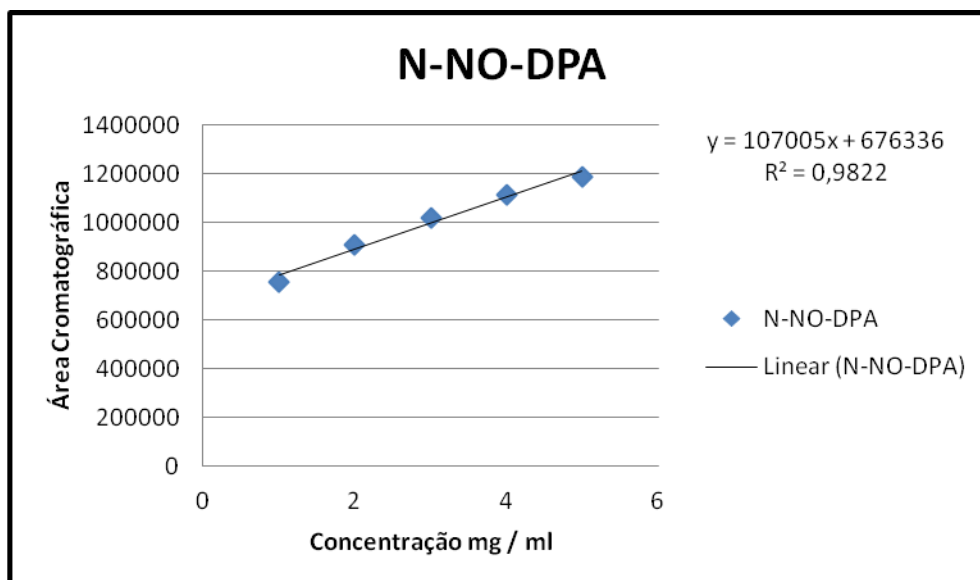


Gráfico 6— Reta de calibração do padrão N-NO-DPA com respectiva equação da reta e R^2 .

4.2.1.4. 2-nitrodifenilamina / 4-nitrodifenilamina

Da análise da amostra padrão de 2-nitrodifenilamina e 4-nitrodifenilamina, neste caso da análise dos padrões do composto obtêm-se o mesmo resultado quer em termos de ião molecular, quer na própria quantificação. Identificou-se no espectro de massa ao tempo de retenção $Tr = 19,21$ min, o ião molecular de $m/z = 214,04$, correspondente ao pico base (Fig. nº 16). Para quantificação mediu-se a área do ião molecular, obtendo-se a curva padrão com a equação $y = 2E+09x - 2E+09$, e com $R^2 = 0,9795$ (Gráfico nº 7).

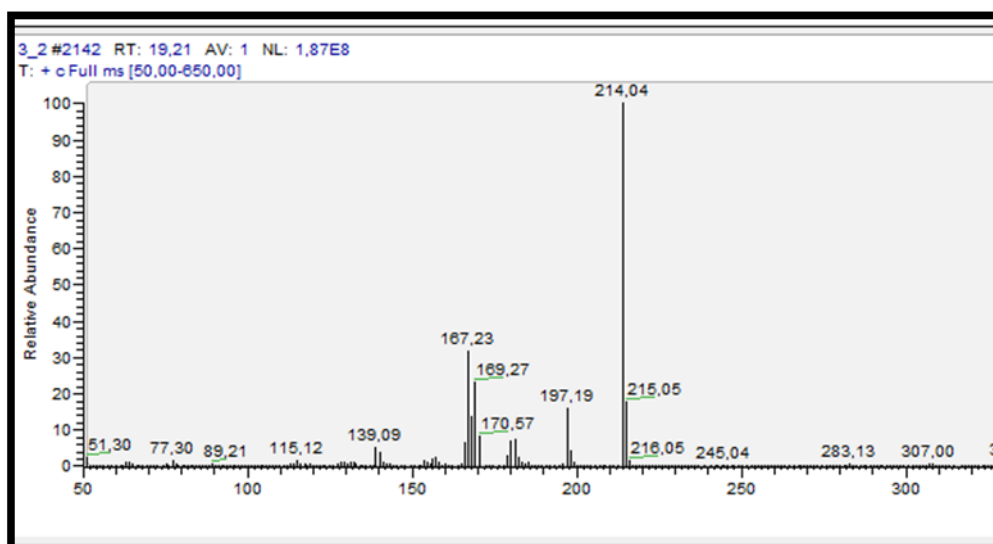


Figura 16- Espectro de massa do 2-NO₂-DPA / 4-NO₂-DPA (*Tr* = 19,21 min; Ião Molecular $m/z = 214,04$).

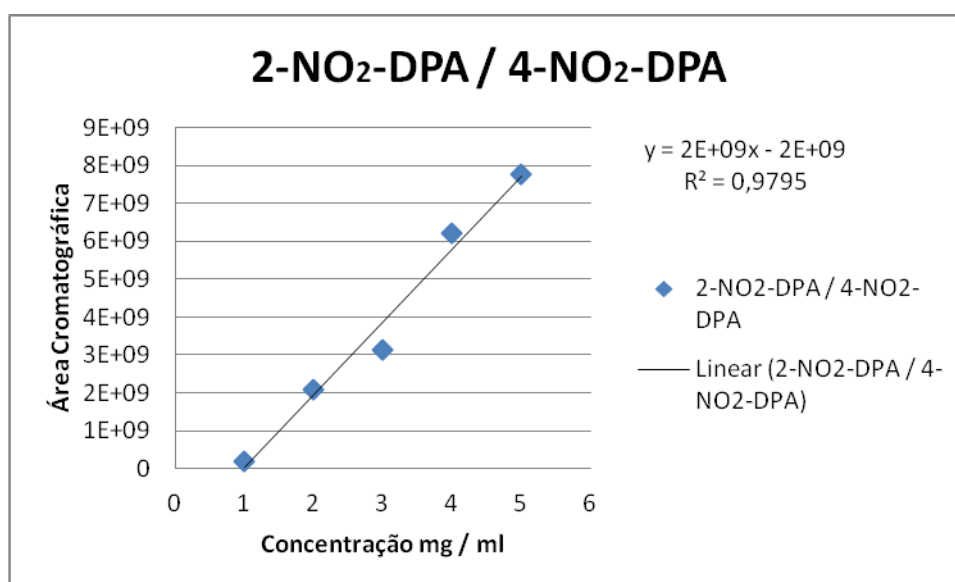


Gráfico 7– Reta de calibração do padrão 2-NO₂-DPA / 4-NO₂-DPA com respectiva equação da reta e R^2 .

4.2.2. Caracterização de Estabilizadores de Pólvora (não deflagrada)

Para a análise, comparação e monitorização das pólvoras é necessário identificar os compostos em estudo na pólvora não deflagrada, pois só assim é possível estabelecer uma relação com os espectros provenientes da análise de GSR. Esta análise foi realizada recorrendo à espectrometria de massa acoplada à cromatografia gasosa (GC-MS). A

identificação dos estabilizadores foi conseguida comparando os espectros obtidos com os espectros de substâncias padrão e recorrendo á biblioteca de espectros.

Os compostos identificados encontram-se listados na tabela 9, onde são também apresentados os iões moleculares presentes nos respetivos espectros de massa. Esses compostos foram: a Difenilamina (DPA); a N-nitrosodifenilamina (N-NO-DPA); a 2-nitrodifenilamina (2-NO₂-DPA); a 4-nitrodifenilamina (4-NO₂-DPA); a Etil-centralite (EC).

Tabela 9 – Iões moleculares da pólvora não deflagrada e GSR (estabilizadores e derivados).

Iões Moleculares das pólvoras não deflagradas e GSR (estabilizadores e derivados)	
Composto	Razão m/z
DPA	170
N-nitrosodifenilamina	199
2-nitrodifenilamina	215
4-nitrodifenilamina	215
EC	269

4.2.2.1. Munição Sellier & Bellot

Na análise comparativa entre a pólvora não deflagrada e o GSR, foi recolhida uma amostra de pólvora de uma munição S&B, a qual foi posteriormente analisada por GC-MS. As condições de análise foram as mesmas que as utilizadas na análise do GSR, os espectros obtidos são apresentados nas figuras 17, 18, 19 e 20.

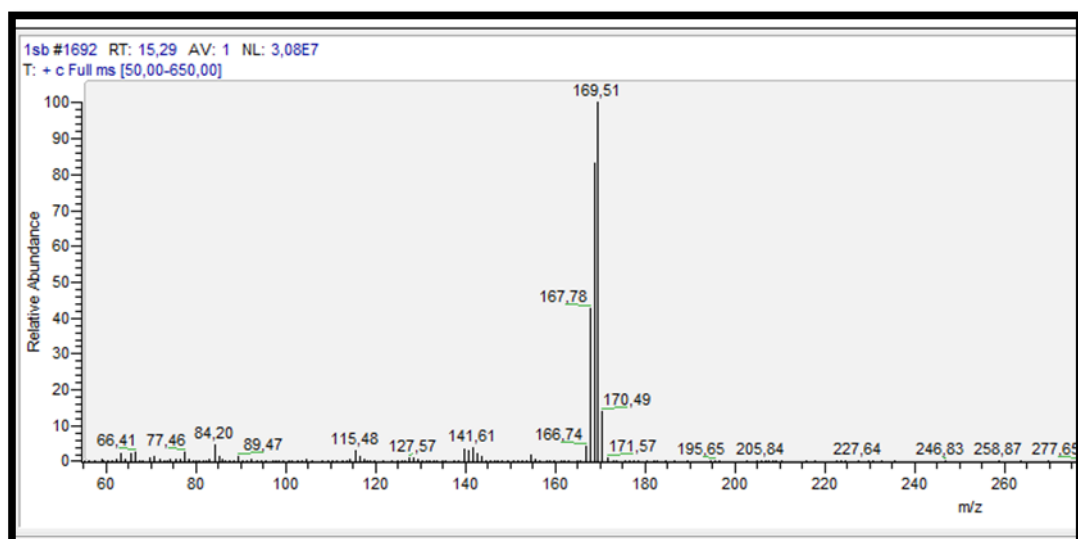


Figura 17 – Espectro de massa da DPA (pólvora não deflagrada) ($Tr = 15,29$ min; Ião Molecular $m/z = 169,51$).

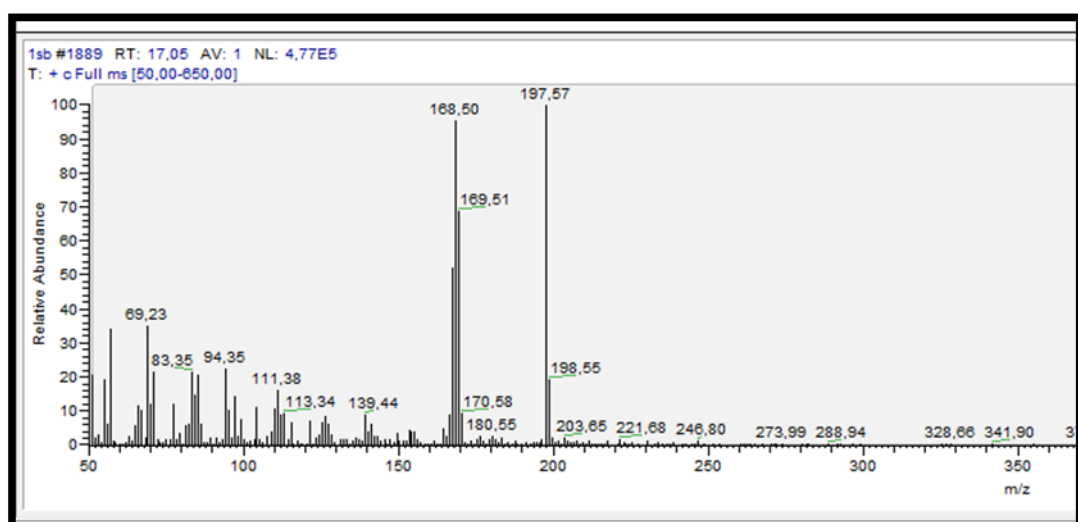


Figura 18 - Espectro de massa do N-NO-DPA (pólvora não deflagrada) ($Tr = 17,05$ min; Ião Molecular $m/z = 197,57$).

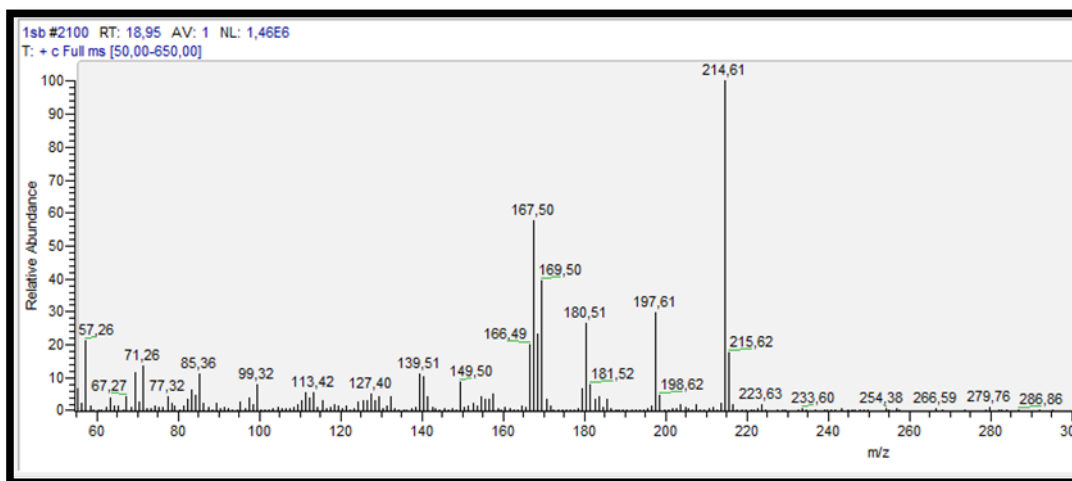


Figura 19 - Espectro de massa do 2-NO₂-DPA / 4-NO₂-DPA (pólvora não deflagrada) ($Tr = 18,95$ min; Ião Molecular $m/z = 214,61$).

No espectro de massa da munição S&B foi identificado o estabilizador DPA e alguns dos seus derivados. A DPA (figura 17) identifica-se pelo ião de $m/z = 169$ que corresponde à sua massa molecular. Por vezes também é identificável o ião com $m/z = 77$ que corresponde a um anel aromático ($C_6H_5 = 77$ m/z). Ao tempo de retenção $Tr = 15,29$ min, identificou-se o ião de $m/z = 169,51$.

O primeiro derivado da DPA identificado foi o N-NO-DPA, (figura 18), ao tempo de retenção $Tr = 17,05$ min, o ião molecular de $m/z = 197,57$.

Este derivado corresponde à adição de NO à molécula de DPA, é também conhecido por ser muito instável, reagindo com grande facilidade e, na presença de NO₂, rapidamente é convertido em 2-NO₂-DPA e 4-NO₂-DPA + NO (óxido nítrico). Quando o oxigénio (O) está presente, o óxido nítrico vai ser convertido em dióxido de nitrogénio novamente, continuando assim o ciclo até completar o ciclo de nitração e dar origem a outros derivados como o 4,4-dinitrodifenilamina (4,4-diNO₂-DPA), 2,2-dinitrodifenilamina (2,2-diNO₂-DPA), o 2,4-dinitrodifenilamina (2,4-diNO₂-DPA) ou a formação de outros derivados. [19]

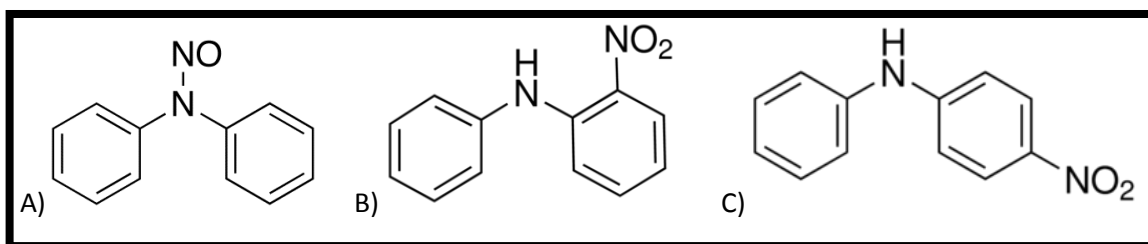


Figura 20 - Estrutura química de A) N-NO-DPA, B) 2-NO₂-DPA e C) 4-NO₂-DPA. [28, 29 e 30]

Outros derivados da DPA identificados na pólvora da munição S&B foram o 2-NO₂-DPA e 4-NO₂-DPA, estes estão presentes pela adição de NO₂ na posição 2 e 4 respetivamente. Ao tempo de retenção $Tr = 18,95$ min, identificou-se o ião molecular $m/z = 215$. Este derivado apresenta uma concentração superior ao N-NO-DPA, sugerindo que a tendência em termos de quantidade se irá acentuar, já que a 2-NO₂-DPA e a 4-NO₂-DPA se formam a partir da reação entre o NO₂ e o N-NO-DPA. Deste modo verifica-se uma proporção entre estes dois compostos.

Os resultados permitiram concluir que as amostras analisadas não continham outros derivados da DPA. Uma vez que esses derivados vão aparecendo de uma forma sequencial, à medida que as pólvoras estão expostas a óxidos nitrosos, pôde-se concluir que a pólvora apresentava um bom estado de conservação, ou seja, que os estabilizadores conseguiram manter a sua estabilidade, as suas características funcionais e de segurança.

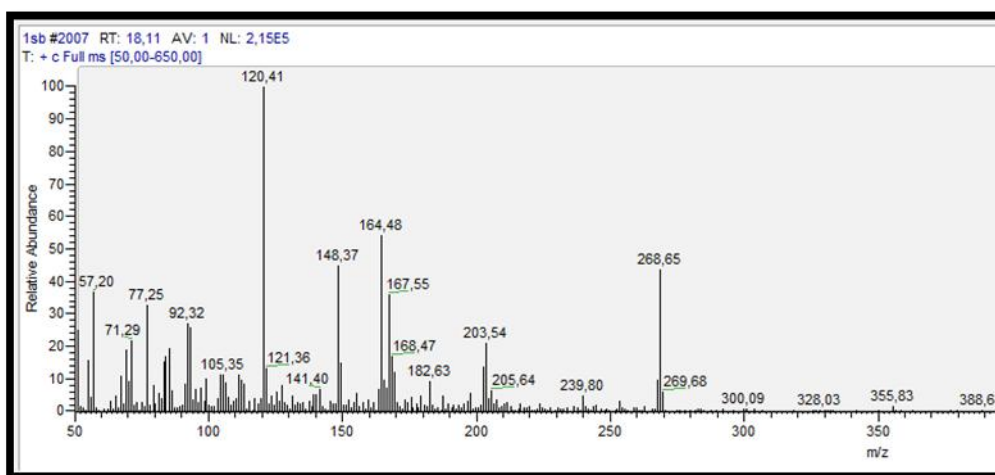


Figura 21 - Espectro de massa da EC (pólvora não deflagrada) ($Tr = 18,11$ min; Ião Molecular $m/z = 268,65$).

Um estabilizador encontrado na pólvora da munição S&B (uma pólvora que tem na sua constituição vários estabilizadores) foi a EC. De facto, ao tempo de retenção $Tr = 18,11$ min, foi possível identificar a EC. O espectro de massa apresenta um ião a uma razão $m/z = 268,65$, correspondente ao ião molecular. O espectro de massa mostra ainda o aparecimento de picos às razões m/z 77,25, 120,41 e 148,37 correspondentes a iões fragmento característicos da EC, o primeiro devido à formação de iões $C_6H_5^+$ e os dois últimos devidos a uma clivagem na ligação C-N. Não foram identificados quaisquer derivados da EC. A análise comparativa dos estabilizadores presentes na pólvora não

deflagrada e no GSR só é possível a partir de dados quantitativos e qualitativos. Na tabela 10 encontram-se os valores das áreas dos picos dos estabilizadores e respetivos derivados, os quais serão posteriormente comparados com os valores obtidos a partir do GSR.

Tabela 10 – Áreas cromatográficas correspondente aos iões moleculares dos estabilizadores e derivados presentes na munição S&B.

Munição S&B				
(m/z)	170	199	215	269
Área Cromatográfica	256970758,6	1976812	85008600,8	87061787,9

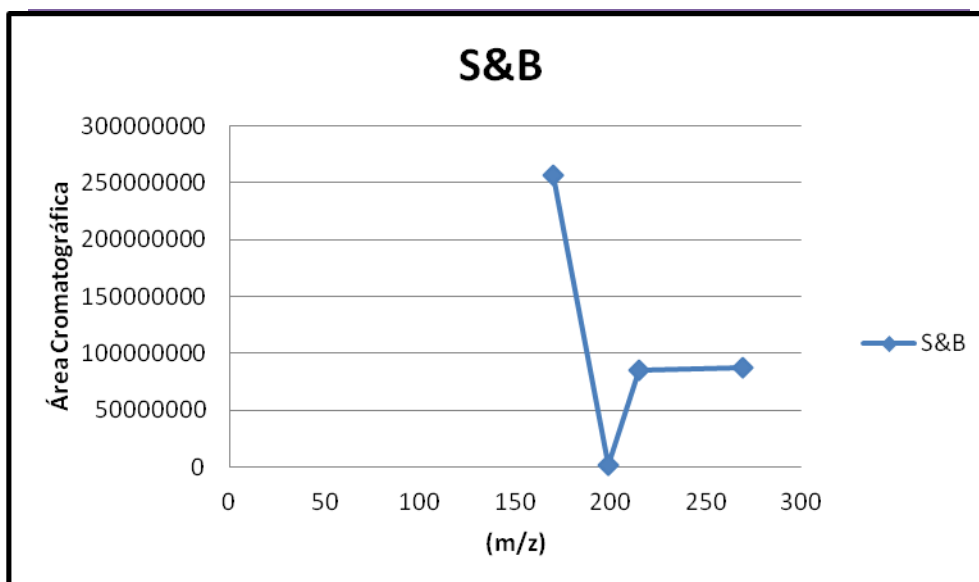


Gráfico 8 – Gráfico da relação m/z com a área do pico de cada um dos compostos da munição S&B.

A representação gráfica 8 identifica os estabilizadores e derivados presentes na pólvora da munição S&B, representados pela sua razão massa/carga (m/z) e a área do pico correspondente a cada um deles.

4.2.2.2. Munição FNM

Para a análise comparativa entre a pólvora não deflagrada e os GSR, foi recolhida uma amostra de pólvora de uma munição FNM e posteriormente analisada por GC-MS, nas mesmas condições experimentais em que foi realizada a análise utilizada do GSR. Os espetros obtidos são apresentados nas figuras 22, 23 e 24.

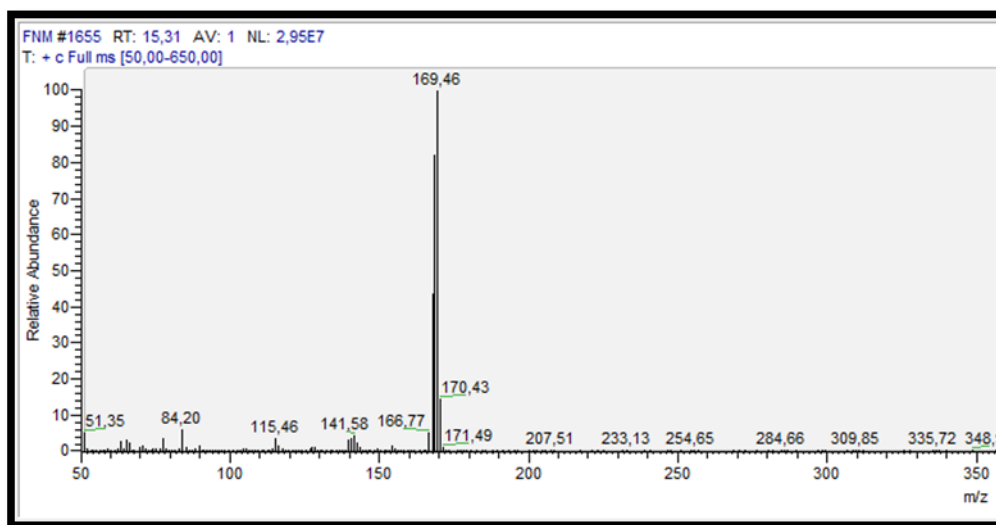


Figura 22 - Espectro de massa da DPA (pólvora não deflagrada) ($Tr = 15,31$ min; Ião Molecular $m/z = 169,46$).

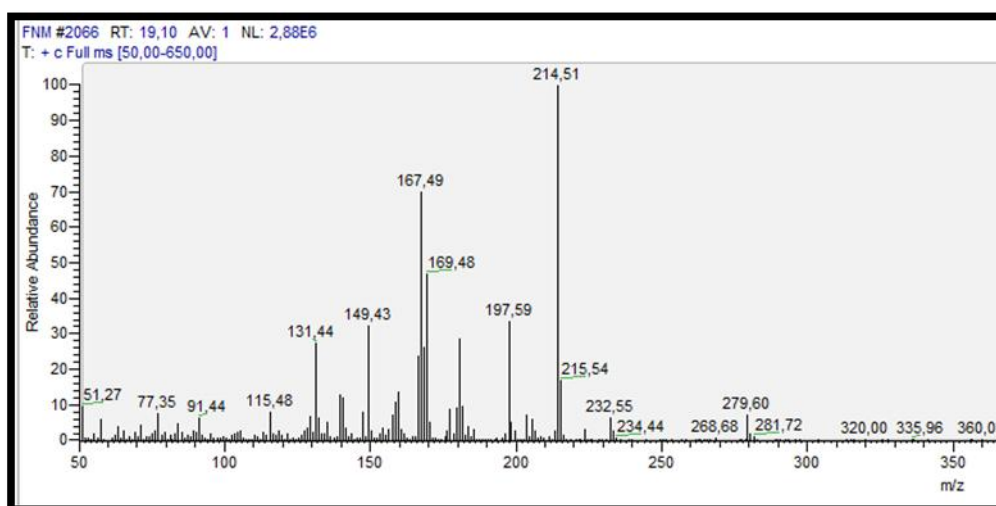


Figura 23 - Espectro de massa do 2-NO₂-DPA / 4-NO₂-DPA (pólvora não deflagrada) ($Tr = 19,1$ min; Ião Molecular $m/z = 214,51$).

A análise por GC-MS da pólvora de uma munição S&B permitiu identificar o estabilizador DPA e alguns dos seus derivados. De facto, ao tempo de retenção (Tr) = 15,29 min, foi possível identificar a DPA. O espectro de massa apresenta um ião a uma razão $m/z = 169,46$, correspondente ao ião molecular (figura 22).

Os resultados permitiram ainda identificar a presença na pólvora da munição S&B de derivados da DPA, ou seja o 2-NO₂-DPA e/ou 4-NO₂-DPA, resultantes da reacção entre o N-NO-DPA e o NO₂. De facto, ao tempo de retenção (Tr) = 18,95 min, o espectro de

massa obtido apresenta um íon a uma razão $m/z = 214,51$, correspondente ao íon molecular daqueles derivados (figura 23).

Tal como no caso anterior, os resultados permitiram concluir que as amostras analisadas não continham outros derivados da DPA. Tal como já afirmamos anteriormente, uma vez que esses derivados vão aparecendo de uma forma sequencial, à medida que as pólvoras estão expostas a óxidos nitrosos, pôde-se concluir que a pólvora apresentava um bom estado de conservação, ou seja, que os estabilizadores conseguiram manter a sua estabilidade, as suas características funcionais e de segurança.

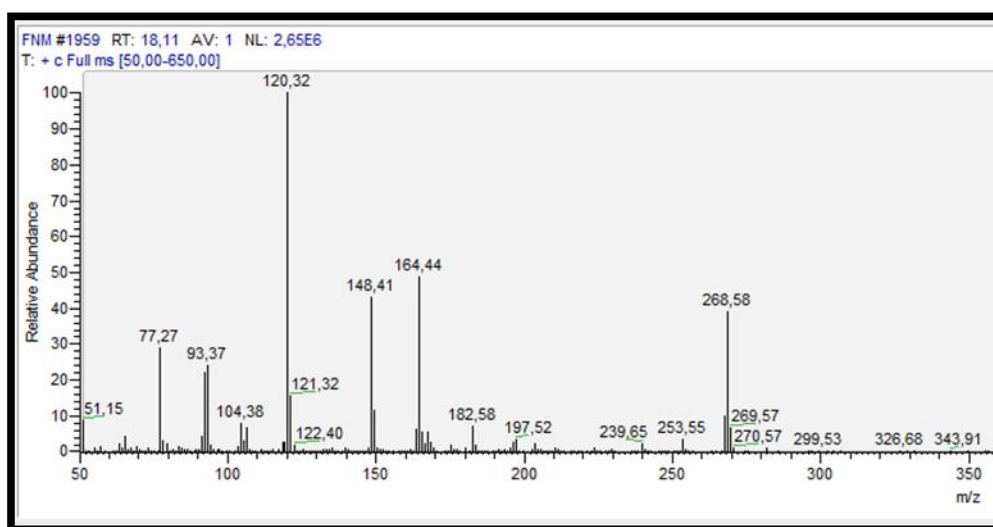


Figura 24 - Espectro de massa da EC (pólvora não deflagrada) ($Tr = 18,11$ min; Íon Molecular $m/z = 268,65$).

Tal como no caso da pólvora da munição S&B, um estabilizador encontrado na pólvora da munição FNM foi a EC. De facto, ao tempo de retenção $Tr = 18,11$ min, foi possível identificar a EC. O espectro de massa apresenta um íon a uma razão $m/z = 268,58$, correspondente ao íon molecular. O espectro de massa mostra ainda o aparecimento de picos às razões $m/z = 77,27$, $120,32$ e $148,41$ correspondentes a iões fragmento característicos da EC, o primeiro devido à formação de iões $C_6H_5^+$ e os dois últimos devidos a uma clivagem na ligação C-N.

Não foram identificados quaisquer derivados da EC. Isto pode dever-se à sua menor reactividade comparativamente com a DPA, logo as primeiras reações de estabilização pela presença de NO e NO₂, poderá estar a cargo da DPA. [15]

Para análise comparativa dos estabilizadores presentes na pólvora não deflagrada e no GSR é necessário dados quantitativos e qualitativos. Na tabela 11 encontram-se os valores das áreas dos picos dos estabilizadores e respectivos derivados, para posterior comparação com os valores obtidos a partir do GSR.

Tabela 11- Áreas cromatográficas correspondentes aos iões moleculares de cada estabilizador e derivado da munição FNM.

Munição FNM			
(m/z)	170	215	269
Área Cromatográfica	181533710,5	52763240,5	22794825,4

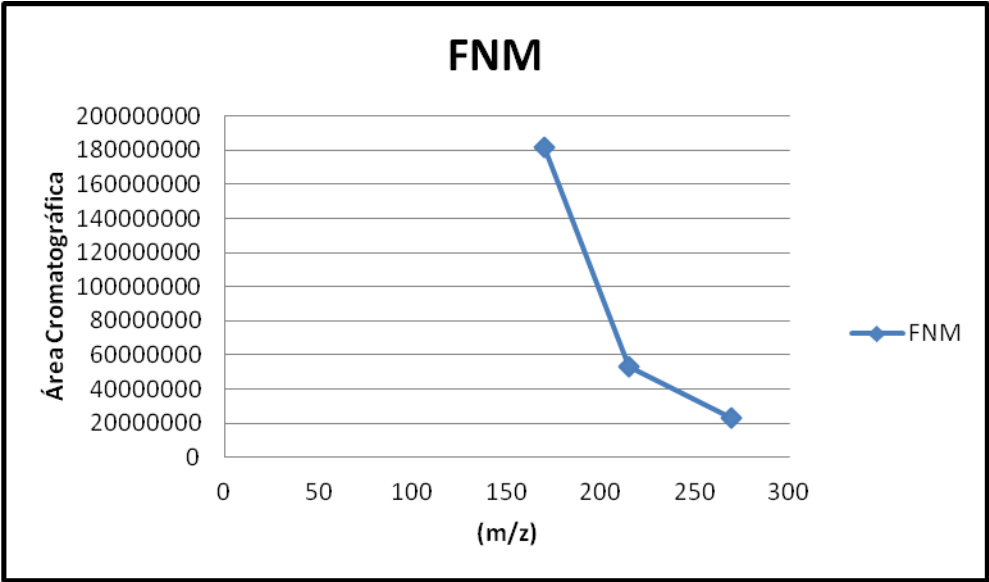


Gráfico 9 - Gráfico da relação m/z com a área do pico de cada um dos compostos da munição FNM.

A representação gráfica 9 apresenta a relação entre os estabilizadores e derivados presentes na pólvora da munição FNM e a área cromatográfica correspondente a cada composto, estes estão identificados pela sua massa/carga (m/z) característica.

4.2.3. Caracterização de Estabilizadores de Resíduos de Pólvora

A metodologia seguida na análise comparativa entre a pólvora não deflagrada e os GSR encontra-se descrita no capítulo 3.

Na análise das amostras de GSR, teve-se em conta os estabilizadores e os derivados presentes nas amostras, os quais foram identificados por GC-MS, parâmetros, tais como, os estabilizadores e derivados identificados nos espectros de massa, a respectiva

quantificação, feita através da área dos picos, a média das áreas e o desvio padrão. Esta metodologia foi usada em todos os compostos identificados. Os resultados obtidos serão úteis na posterior comparação com os resultados obtidos a partir dos espectros de massa da pólvora não deflagrada.

4.2.3.1. Munição Sellier & Belot (S&B)

Difenilamina (DPA)

Tabela 12 – Área cromatográfica do íon molecular da DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição S&B (GSR).

Difenilamina (170 m/z)				
Amostras	Área do pico	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
Amostra a	2271379,2	2738592,3	967339,1	35,30%
Amostra b	3373598,2			
Amostra c	4347168,2			
Amostra d	2900397,8			
Amostra e	2314995,4			
Amostra f	1672941,7			
Amostra g	3754877,8			
Amostra h	1137038,3			
Amostra i	1933259,9			
Amostra j	2967108,7			
Amostra l	3451750			

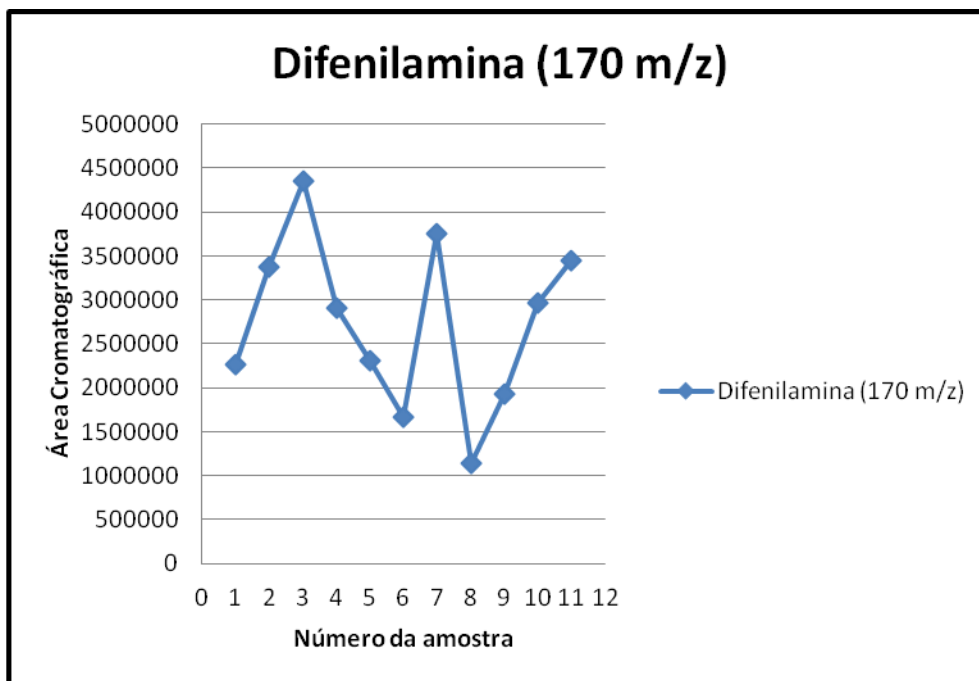


Gráfico 10 – Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao estabilizador DPA, das munições S&B (GSR).

A tabela 12 apresenta os valores relativos à quantificação do estabilizador DPA, recorrendo ao seu ião molecular que neste caso também corresponde ao pico base, com $m/z = 170$. Verificou-se a presença da DPA em todas as amostras provenientes do GSR, dentro dos estabilizadores e respetivos derivados presentes este é o que se apresenta em maior quantidade. Verificou-se uma área cromatográfica média de 2738592,3, o que demonstra uma forte presença de estabilizador, logo ainda mantêm a sua capacidade de estabilização. Outro dos pontos a ter em atenção é o desvio padrão dentro das várias amostras relativas ao mesmo tipo de munição, neste caso o desvio padrão encontra-se nos 35,3 %, este dado em área corresponde ao valor de 967339,1. Este desvio relativamente ao valor médio é considerável e as várias hipóteses de explicação para esta situação, estão descritas no final deste ponto.

No gráfico 10 está demonstrada a variação existente em termos quantitativos da DPA, onde se pode verificar a variância entre os valores para o mesmo tipo de composto

N-nitrosodifenilamina (N-NO-DPA)

Tabela 13 - Áreas cromatográfica correspondente ao ião molecular de N-NO-DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição S&B (GSR).

N-nitrosodifenilamina (199 m/z)				
Amostras	Área do pico	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
Amostra a	1216919,5	610225,8	228643,2	37,40%
Amostra b	281473,1			
Amostra c	496191,7			
Amostra d	625235,7			
Amostra e	525245,7			
Amostra f	605765,1			
Amostra g	625235,7			
Amostra h	485102,2			
Amostra i	565201,6			
Amostra j	698222,2			
Amostra l	587891,2			

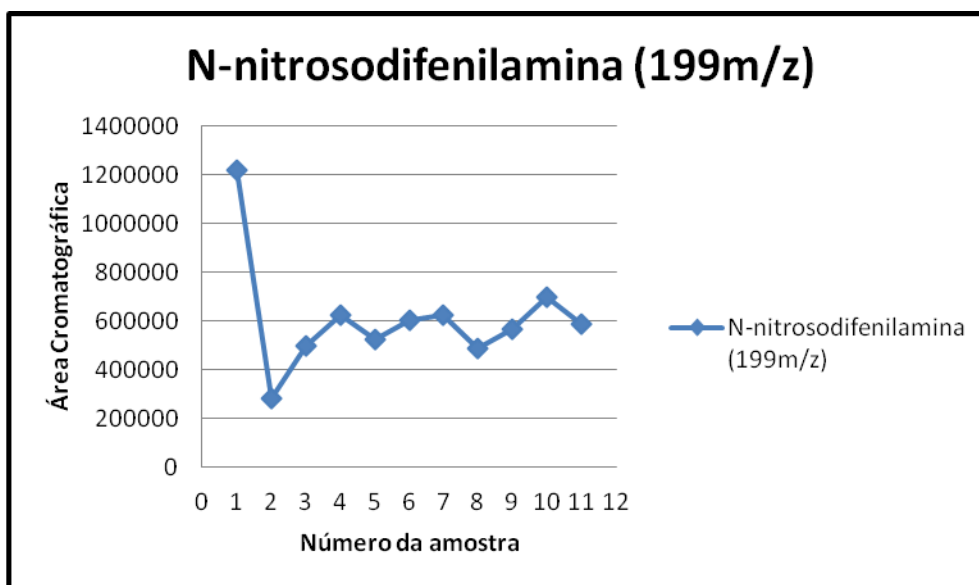


Gráfico 11 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao derivado de estabilizador N-NO-DPA, das munições S&B (GSR).

Das amostras provenientes da munição da S&B, verificou-se a presença deste derivado da DPA, a N-NO-DPA, que no espectro de massa é caracterizado pelo ião de $m/z = 199$. Os valores relativos à quantificação deste derivado estão presentes na tabela nº 13. Neste caso verificou-se um valor médio de área cromatográfica de 610225,8, com um desvio padrão de 37.40 %, em termos de área este desvio corresponde a 228643,1. Da análise do desvio padrão verifica-se um grande afastamento quantitativo em termos médios. Todas as outras encontram-se dentro de um cut-off muito limitado.

No gráfico 11 está demonstrada a variação existente em termos quantitativo do derivado N-NO-DPA, onde se pode verificar a variância entre os valores para o mesmo tipo de composto.

2-nitrodifenilamina (2-NO₂-DPA) / 4-nitrodifenilamina (4-NO₂-DPA)

Tabela 14- - Áreas cromatográficas correspondente ao ião molecular de 2/4-NO₂-DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição S&B (GSR).

2/4-nitrodifenilamina (215 m/z)				
Amostras	Área do pico	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
Amostra a	78112,4	76299,6	11365,7	14,90%
Amostra b	89506,7			
Amostra c	69715,6			
Amostra d	62583,4			
Amostra e	91714,3			
Amostra f	71263,2			
Amostra g	70618,6			
Amostra h	95542,3			
Amostra i	78221,2			
Amostra j	66899,1			
Amostra l	65119,1			

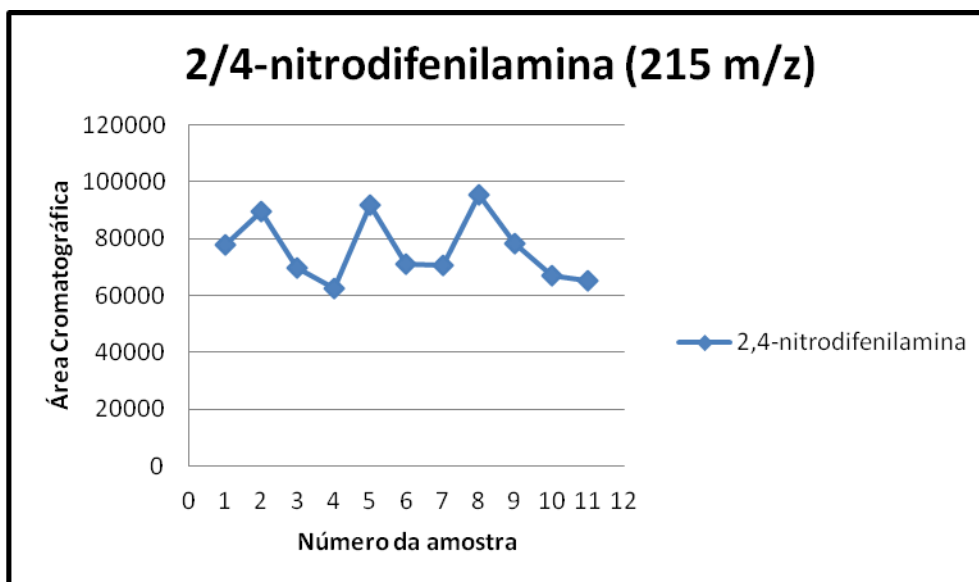


Gráfico 12 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao derivado de estabilizador 2/4-NO₂-DPA, das munições S&B (GSR).

Das amostras provenientes da munição da S&B, verificou-se a presença de um derivado da DPA que é caracterizado pelo íon de $m/z = 215$, este composto pode ser a 2-NO₂-DPA ou o 4-NO₂-DPA. Neste caso verificou-se um valor médio de área cromatográfica de 76299,6, com um desvio padrão de 14.90 %, em termos de área este desvio corresponde ao valor de 11365,7. Da análise do desvio padrão verifica-se que todas as amostras encontram-se dentro de um cut-off muito limitado (tabela 14).

No gráfico 12 está demonstrada a variação existente em termos quantitativo do derivado 2-NO₂-DPA / 4-NO₂-DPA, onde se pode verificar a variância entre os valores para o mesmo tipo de composto.

Etil-centralite (EC)

Tabela 15 - Áreas cromatográfica correspondente ao íon molecular da EC, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição S&B (GSR).

Etil-centralite (269 m/z)				
Amostras	Área do pico	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
Amostra a	82564,4			
Amostra b	2058275,9			
Amostra c	1695419,9			
Amostra d	6737115,3			
Amostra e	4260266,9	3438096,5	2981463,6	86,70%
Amostra f	2311507,1			
Amostra g	81149,4			
Amostra h	7064929,7			
Amostra i	1399210			
Amostra j	9021342			
Amostra l	3107281			

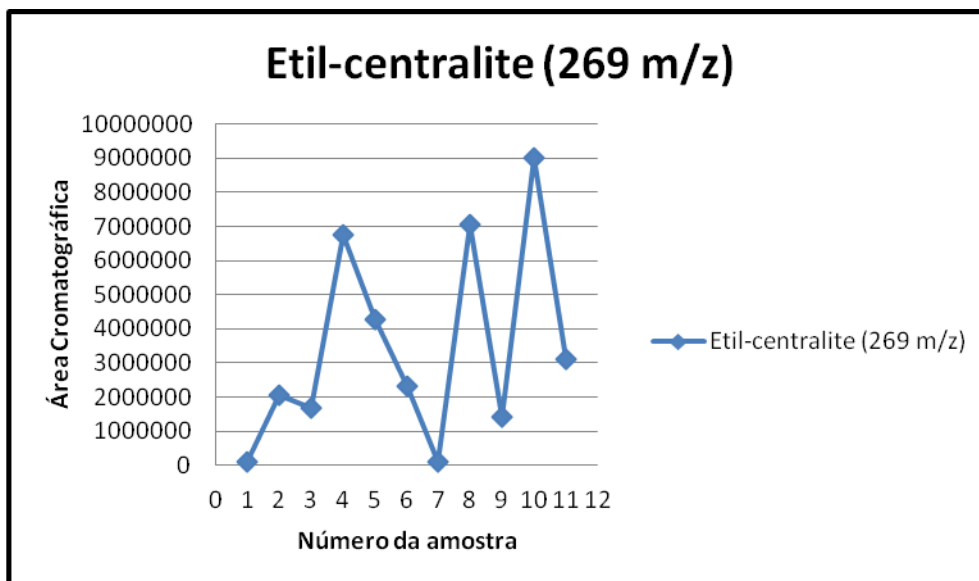


Gráfico 13 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao estabilizador EC, das munições S&B (GSR).

A tabela 15 apresenta os valores relativos à quantificação do estabilizador EC, apresentando o íon molecular de $m/z = 269$. No caso das amostras de GSR o pico base foi na grande maioria das vezes identificado como o fragmento de $m/z = 120$, fragmento este característico do composto EC, isto encontra-se diretamente relacionado com a instabilidade deste composto

Verificou-se a presença deste composto em todas as amostras provenientes do GSR. Dentro dos estabilizadores, este apresenta a segunda maior abundância em termos quantitativos. Verificou-se uma área cromatográfica média de 3438096,5, o que demonstra uma grande capacidade de estabilização, além disso não foram encontrados nenhum dos derivados da EC, o que pode estar relacionado com a grande reatividade da DPA que atua em primeira instância, ou por outro lado pode significar que a pólvora é recente e encontra-se armazenada em condições quase ótimas.

Outro dos pontos a ter em atenção é o desvio padrão dentro das várias amostras relativas ao mesmo tipo de munição, neste caso o desvio padrão encontra-se nos 86,7 %, em termos de área, o valor é de 2981463,6 Este desvio relativamente ao valor médio é muito elevado, apresentando-se a explicação para tal desvio, no final deste ponto.

No gráfico 13 está demonstrada a variação existente em termos quantitativos da EC, onde se pode verificar a variância entre os valores da EC encontrada nas amostras.

Em todos os compostos identificados, verificou-se um desvio padrão significativo que varia entre os 14,9 % e os 89,7 %, esta situação pode ser explicada por múltiplos fatores que influenciam a recolha do GSR. O método de limpeza, recorrendo a cotonetes que apresenta uma eficácia inferior ao método dos “stubbs”, o que pode trazer alguma falta de uniformidade da limpeza, já que neste caso a técnica do executante pode influenciar os resultados [31]. Esta falta de uniformidade da limpeza poderá dever-se também ao facto de nas primeiras passagens o cotonete reter bem as partículas, mas à medida que a zona de contacto, ou seja, do cotonete com a zona de limpeza, fica saturada, a capacidade de absorção diminui. Assim, caso o local de passagem inicial contenha uma maior concentração de estabilizador, vamos ter como resultado uma quantidade maior do estabilizador no momento da análise, por outro lado se inicialmente a limpeza do alvo se iniciar por um local onde a presença de estabilizadores é diminuta, o cotonete vai ficando saturado com outros compostos presentes no GSR, e no momento da análise a quantidade apresentada será baixa.

Outro fator que pode influenciar o resultado da análise é o tipo de matriz (material usado como alvo), neste trabalho foram utilizadas cartolinas A4 de 120 gr/m². Este material retém muito do material (GSR), podendo algum estar mais à superfície, assim verifica-se que o método de limpeza utilizado apenas as partículas mais disponíveis, ou seja, as que menos penetraram na cartolina são recolhidas, isto leva a variações na quantidade de partículas coletadas.

Outra das possíveis variáveis a ter em conta é a qualidade da obturação da munição na câmara da arma no momento do disparo. Munições do mesmo calibre, marca, modelo ou até do mesmo lote apresentam pequenas variações, quer seja no diâmetro e comprimento do projétil, quer seja no invólucro, isto pode causar alterações em termos de dilatação do material do invólucro. Estas variações fazem com que em certos casos a obturação seja mais ou menos eficaz, isto leva a variações na quantidade de GSR projetada contra o alvo. Além disso a qualidade da obturação também faz variar a quantidade de partículas não queimadas, ou seja, uma boa obturação leva à presença de menos GSR e menos partículas não queimadas, caso a obturação seja deficiente o contrário também se verifica, isto pode levar a variações na quantidade de estabilizadores encontrados no GSR.

4.2.3.2. Munição da Fábrica Nacional de Munições (FNM)

Difenilamina (DPA)

Tabela 16 - Áreas cromatográficas correspondente ao ião molecular da DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição FNM (GSR).

Difenilamina (170 m/z)				
Amostras	Área do pico	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
Amostra a	2925575,1	3993176,1	2133518,1	52,40%
Amostra b	6728175,4			
Amostra c	1257045,9			
Amostra d	6921958,1			
Amostra e	6350500,8			
Amostra f	5603743,7			
Amostra g	2093584,4			
Amostra h	1754423			
Amostra i	4590122			
Amostra j	2110657			
Amostra l	3589152			

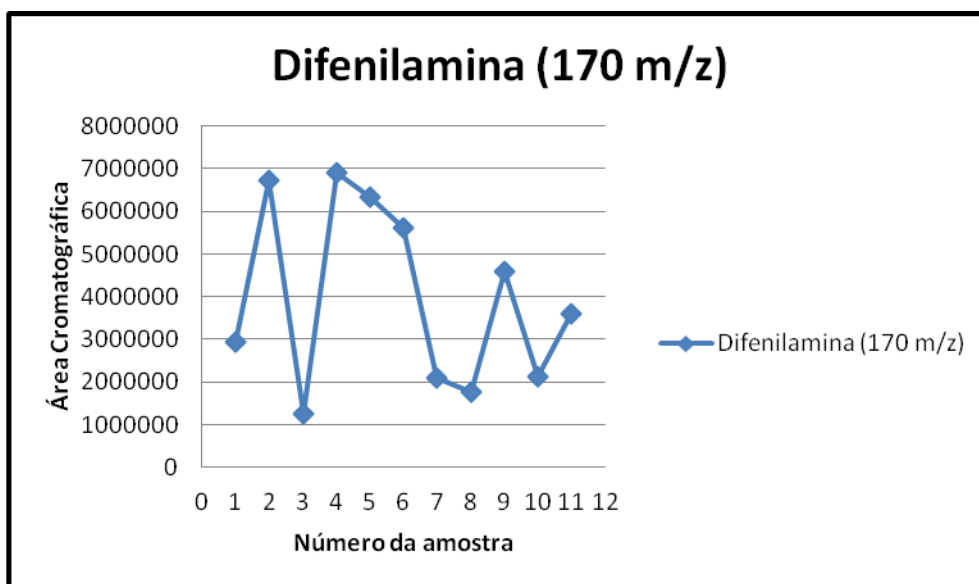


Gráfico 14 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas ao estabilizador DPA, das munições FNM (GSR).

A tabela 16 apresenta os valores relativos à quantificação do estabilizador DPA que apresenta como ião molecular e pico base de $m/z = 170$. Verificou-se a presença deste composto em todas as amostras provenientes do GSR, dentro dos estabilizadores e respetivos derivados presentes este é o que se apresenta em maior quantidade.

Verificou-se uma área cromatográfica média de 3993176,1, o que demonstra uma grande capacidade de estabilização.

Outro dos pontos a ter em atenção é o desvio padrão dentro das várias amostras relativas ao mesmo tipo de munição, neste caso o desvio padrão encontra-se nos 52,4 %, este dado em área, apresenta o valor de 2133518,1. Este desvio relativamente ao valor médio é bastante elevado, sendo as possíveis explicações para esta situação apresentadas no final do ponto 4.2.3.1.

No gráfico 14 está demonstrada a variação existente em termos quantitativo da DPA, onde se pode verificar a variância entre os valores para o mesmo tipo de composto

2-nitrodifenilamina (2-NO₂-DPA) / 4-nitrodifenilamina (4-NO₂-DPA)

Tabela 17 - Áreas cromatográficas correspondentes aos iões moleculares de 2-NO₂-DPA e 4-NO₂-DPA, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição FNM (GSR).

2/4-nitrodifenilamina (215 m/z)				
Amostras	Área do pico	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
Amostra a	983987,1	1671482,8	1144070,8	68,40%
Amostra b	1344904,5			
Amostra c	4534937,2			
Amostra d	1505130,2			
Amostra e	757569,2			
Amostra f	1074095,7			
Amostra g	2577654			
Amostra h	987548,9			
Amostra i	2180329			
Amostra j	1973450			
Amostra l	466704,7			

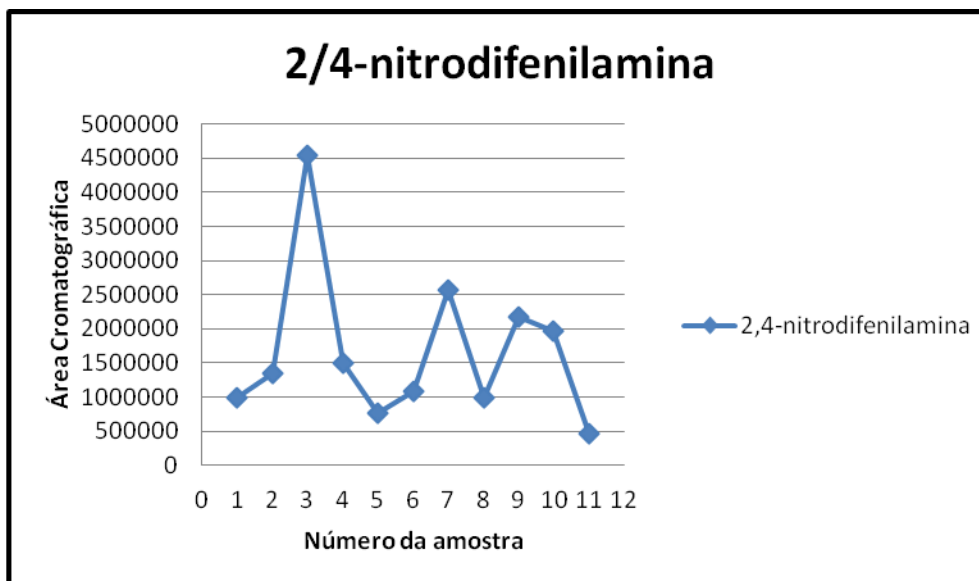


Gráfico 15 - Área cromatográfica das diversas amostras, relativas aos derivados do estabilizador 2-NO₂-DPA e 4-NO₂-DPA, das munições FNM (GSR).

Das amostras provenientes da munição da FNM, verificou-se a presença de um derivado da DPA que é caracterizado pelo ião de $m/z = 215$. Este composto pode corresponder a 2-NO₂-DPA ou o 4-NO₂-DPA. Neste caso verificou-se um valor médio de área do pico de 1671482,8, com um desvio padrão de 68.40 %, em termos de área este desvio é de 1144070,3. Da análise do desvio padrão verifica-se que todas as amostras apresentam uma variação muito grande, sendo por isso muito difícil estabelecer uma relação entre a quantidade de composto entre a pólvora não deflagrada e o GSR (tabela 17).

No gráfico 15 está demonstrada a variação existente em termos quantitativo do derivado 2-NO₂-DPA / 4-NO₂-DPA, onde se pode verificar a variância entre os valores para o mesmo tipo de composto.

Etil-centralite (EC)

Tabela 18 - Áreas cromatográficas correspondente ao ião molecular da EC, média da área e desvio padrão, correspondentes à munição FNM (GSR).

Etil-centralite (269 m/z)				
Amostras	Área do pico	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
Amostra a	53424,2	97274,5	87317,4	89,70%
Amostra b	346891,2			
Amostra c	73643,4			
Amostra d	30439,8			
Amostra e	48533,4			
Amostra f	94663,6			
Amostra g	64381,8			
Amostra h	47853,4			
Amostra i	90755,2			
Amostra j	128790,3			
Amostra l	90642,9			

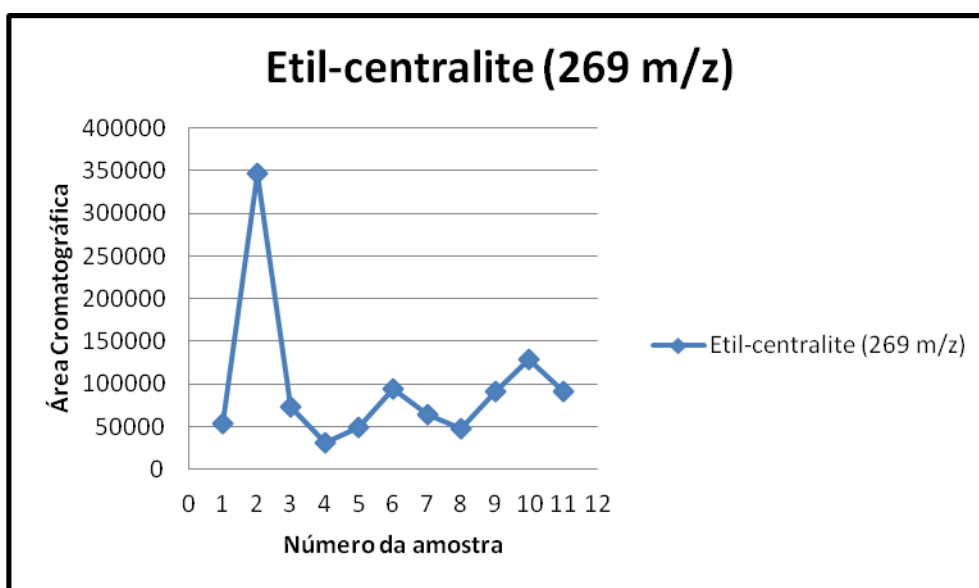


Gráfico 16 - - Área cromatográficas das diversas amostras, relativas ao estabilizador EC, das munições FNM (GSR).

A tabela 18 apresenta os valores relativos à quantificação do estabilizador EC que apresenta como ião molecular de $m/z = 269$, no caso das amostras de GSR o pico base foi na grande maioria das vezes identificado como o fragmento de $m/z = 120$, fragmento este característico do composto EC, isto encontra-se diretamente relacionado com a instabilidade deste composto

Verificou-se a presença deste composto em todas as amostras provenientes do GSR, dentro dos estabilizadores este apresenta a segunda maior abundância em termos quantitativos. Verificou-se uma área cromatográfica média de 97274,5, o que demonstra uma grande capacidade de estabilização, por outro lado não foram encontrados nenhum dos derivados da EC, isto pode estar relacionado com a grande reatividade da DPA que atua em primeira instância, ou por outro lado pode significar que a pólvora é recente e se encontra armazenada em condições quase ótimas.

Outro dos pontos a ter em atenção é o desvio padrão dentro das várias amostras relativas ao mesmo tipo de munição, neste caso o desvio padrão encontra-se nos 89,7 %, este representado em área é de 87317,4. Este desvio relativamente ao valor médio é muito elevado, sendo os diversos argumentos para esta situação apresentados no final deste ponto.

No gráfico 16 está demonstrada a variação existente em termos quantitativos da EC, onde se pode verificar a variância entre os valores para o mesmo tipo de composto.

4.2.3.3. Comparação da Pólvora não deflagrada com o respetivo GSR

Neste trabalho pretende-se identificar munições a tendo como base de partida a análise de estabilizadores de pólvora. Assim através da recolha e análise qualitativa e quantitativa do GSR presente no local do crime e, das munições encontradas na posse de um presumível suspeito, pretende-se chegar a um match, ou seja, a uma inquestionável relação entre ambas de forma a ser utilizada e informação como prova, num caso de investigação criminal.

Munição FNM

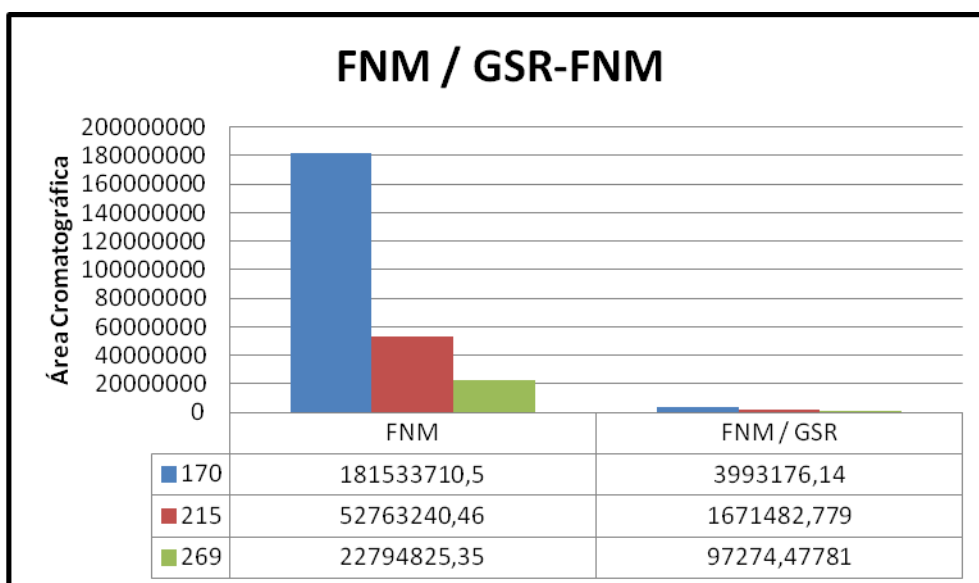


Gráfico 17 – Comparação das áreas cromatográficas dos diversos estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e no GSR das munições FNM, ($m/z = 170$ corresponde ao ião molecular da DPA, o de $m/z = 215$ da 2 / 4- NO_2 -DPA e a $m/z = 269$ corresponde à EC).

O gráfico 17 refere-se aos valores das áreas relativas aos espectros onde se identificam os estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e GSR de munições FNM. De referir que os valores das áreas cromatográficas do GSR correspondem à média aritmética dos valores obtidos em todas as amostras. No caso do estabilizador DPA representado pelo ião molecular 170 m/z , verifica-se uma diminuição de 97,8 % em relação à amostra da pólvora não deflagrada. Esta apresenta-se como a tendência em relação aos restantes compostos, no caso do derivado 2- NO_2 -DPA ou 4- NO_2 -DPA o decréscimo é de 97,83 %. Relativamente ao outro estabilizador, a EC, a tendência de diminuição acentuada mantém-se, apresentado um valor de 99,57 %.

Estes valores devem-se ao consumo de grande parte da pólvora durante o disparo, que leva à presença de poucos resíduos, por outro lado a área em que é efetuada a colheita é limitada, ficando a maioria dos resíduos por recolher. Muito do GSR segue atrás da munição entrando no orifício por este produzido. Outro dos pontos de escape dos GSR é a janela de ejeção. A quantidade ejetada desta forma, depende em grande parte da velocidade de ejeção da arma e da obturação da munição no momento do disparo. No caso de revólveres este escape de gases seria muito superior, diminuindo a quantidade de GSR que saem à boca do cano. Também devem ser tidas em conta as partículas que

ficam agarradas ao interior do cano, que no caso deste estudo não existe o risco de acontecer já que foi efetuada a limpeza do cano antes de cada disparo.

Neste caso conseguimos estabelecer uma relação qualitativa bem evidente, em que os estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e no GSR estão bem identificados e apresentam correspondência total. Em termos quantitativos é evidente uma relação entre a quantidade de composto presente na pólvora não deflagrada e o GSR, verificando-se uma diminuição de composto na ordem dos 97,8 a 99,57 %. Não sendo este um aspecto suficiente para uma identificação, é suficiente para permitir excluir com certeza resíduos que não tenham sido disparados pela munição de onde provêm a pólvora não deflagrada.

Munição Sellier & Belloc

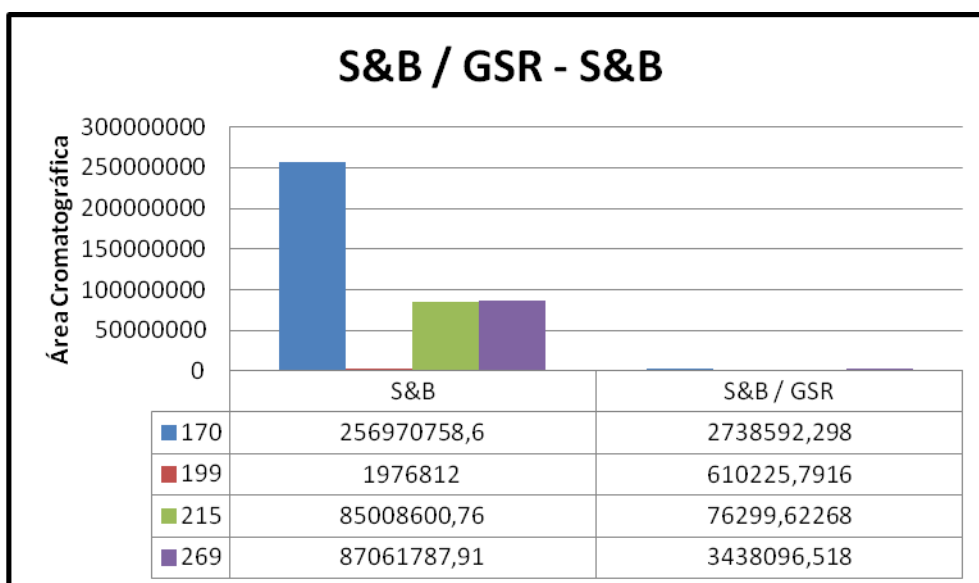


Gráfico 18 - Comparação das áreas cromatográficas dos diversos estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e no GSR das munições S&B, ($m/z = 170$ corresponde ao íon molecular da DPA, o $m/z = 199$ do N-NO-DPA, o de $m/z = 215$ da 2 / 4-NO₂-DPA e a $m/z = 269$ corresponde à EC).

No gráfico 18 verificamos a comparação qualitativa e quantitativa da pólvora não deflagrada e do GSR relativas às munições da S&B, sendo que os valores apresentados no caso das amostras provenientes do GSR, são a média aritmética das áreas dos picos obtidos para cada um dos compostos. Neste caso obteve-se um match qualitativo de todos os estabilizadores e respetivos derivados. No caso da DPA verificou-se um decréscimo de 98,94 % em relação à pólvora não deflagrada, esta tendência também é notória no caso do derivado 2-NO₂-DPA ou 4-NO₂-DPA, onde se verifica uma diminuição quantitativa de 99,98 %. O derivado N-NO-DPA afasta-se um pouco dos valores de decréscimo dos outros compostos, isto porque apresenta uma diminuição de apenas 70 %, tendo em conta a relação estabelecida pelos outros compostos que apresentam valores sempre acima dos 97 %, o que acaba por se afastar um pouco da média. Este desvio em relação aos outros compostos poderá estar relacionado com situações aleatórias, que poderão não estar relacionadas com procedimentos técnicos, já que o valor obtido teve em conta a média das diversas amostras.

Outro dos estabilizadores identificados foi a EC, que também apresentou a tendência de decréscimo bastante acentuada, apresentando um valor de 99,59 %.

A explicação para este grande decréscimo de composto, tendo em conta a comparação entre a pólvora não deflagrada e o GSR encontra-se no ponto anterior, isto porque além todas as condições terem sido controladas, estas foram exatamente as mesmas, apenas variando a marca e lote das munições utilizadas. Desta forma qualquer característica específica estará intimamente relacionada com a pólvora.

Neste caso conseguimos estabelecer uma identificação a nível qualitativo, pois todos os estabilizadores e derivados foram identificados tanto na pólvora não deflagrada, como no GSR. Em comparação com a análise da pólvora não deflagrada e GSR da munição FNM, verificou-se a presença de mais um derivado da DPA, o N-NO-DPA caracterizado pelo ião molecular 199 m/z .

Ao nível qualitativo verifica-se uma clara relação entre os estabilizadores e derivados presentes na pólvora não deflagrada e no GSR, onde o decréscimo ronda os 99 %, com exceção do derivado N-NO-DPA, em que o valor é de 70 %. Sendo assim torna-se impossível afirmar um “*match*” entre a pólvora não deflagrada e o GSR, mas possibilita situações de exclusão. No caso prático em que existe um suspeito de um crime, no local do crime, realiza-se a recolha de GSR e se na posse do suspeito se encontrem munições com calibre correspondente às utilizadas no crime, podemos fazer a comparação através dos estabilizadores e derivados da pólvora e com grande facilidade excluir ou não o seu envolvimento no crime. Isto porque se as munições encontradas com o indivíduo mesmo pertencendo à mesma marca, calibre e lote, não estiveram armazenadas no mesmo local e nas mesmas condições, vai promover variações nos derivados existentes. Caso a identificação qualitativa não se verifique facilmente obtém-se uma exclusão.

Outra questão a ter em conta é a falta de especificidade da DPA, já que este composto é utilizado na indústria das borrachas, em perfumaria e como conservante de alguns alimentos. [7] Mesmo nestas diversas aplicações continua a apresentar uma elevada reatividade, formando os mesmos derivados na presença de NO e NO₂, por outro lado em termos de degradação microbiológica os derivados formados são diferentes dos derivados formados no processo de estabilização das pólvoras de base nitrocelulósica. [7] Isto deve ser tido em conta, dependendo do local ou superfície de recolha do GSR.

Capítulo 5 - Conclusão

5. Conclusão

O trabalho experimental realizado no âmbito desta Dissertação, tendo em vista a obtenção do Grau de Mestre, teve como objetivo contribuir para dar respostas a algumas questões, tais como: “Quem cometeu o crime?”, “Quem disparou a arma?”, “Qual a munição, lote, modelo e calibre utilizada no crime?”.

Para dar resposta a estas questões e a muitas outras, é importante ter dados precisos sobre as pólvoras utilizadas, ou seja, conhecer bem a sua constituição (compostos orgânicos presentes, estabilizadores e derivados). O conhecimento inequívoco destes constituintes constitui uma mais-valia para a identificação de munições a partir da pólvora e respetivo GSR. Os estabilizadores encontram-se presentes na grande maioria das pólvoras, assim sendo esta pode ser uma mais-valia para a investigação, ou seja, podemos comparar o GSR recolhido no local do crime com a pólvora encontrada na posse de um suspeito e, desta forma tentar obter uma relação qualitativa e quantitativa entre ambos.

O estudo apresentou como ponto de partida a identificação dos estabilizadores e respetivos derivados presentes na munição (pólvora não deflagrada), para posterior comparação com os estabilizadores identificados no GSR. Para a realização desta análise recorreremos a uma técnica muito sensível, o GC-MS, com capacidade de deteção dos estabilizadores em quantidade muito reduzida de GSR.

A mesma técnica, com exatamente o mesmo método foi utilizado na deteção de estabilizadores e derivados nas amostras provenientes da pólvora não deflagrada.

Outro aspecto analisado na pólvora não deflagrada de cada uma das munições foi as suas características morfológicas (dimensões, formato, coloração e textura). Estas características podem ser importantes para, de uma forma grosseira, apontarem ou não no sentido de uma exclusão. A análise das características morfológicas dos grãos de pólvora não queimados encontrados num cenário de crime, quando comparada com a análise das características morfológicas grãos de uma pólvora encontrada na posse de um suspeito, permite, numa primeira fase, apontar para o facto de estarmos ou não na presença de um suspeito. A decisão final ficará sempre dependente de um estudo mais profundo.

Para realização do estudo tivemos de proceder a uma extração orgânica, recorrendo ao diclorometano. Este foi utilizado tanto para a pólvora não deflagrada como para o GSR.

Todas as amostras resultantes da extração (fase orgânica) foram analisadas por GC-MS, tendo sido identificados o estabilizador DPA, os derivados N-NO-DPA, 2-NO₂-DPA e/ou 4-NO₂-DPA, e o estabilizador EC.

Os resultados encontrados permitiram concluir que, no caso das munições S&B e respetivo GSR a composição qualitativa dos estabilizadores da pólvora era a mesma, ou seja, a DPA, N-NO₂-DPA, 2/4-NO₂-DPA e EC.

No que diz respeito à análise quantitativa, os resultados encontrados foram ligeiramente diferentes, tendo-se observado, nas amostras de GSR um decréscimo de estabilizadores entre os 70 e os 99,98 %.

Nas munições FNM e respetivo GSR os resultados permitiram concluir que a composição qualitativa dos estabilizadores da pólvora era a mesma, ou seja, a DPA, 2/4-NO₂-DPA e EC.

Quanto à análise quantitativa, os resultados obtidos, apresentaram pouca variação, tendo-se observado, nas amostras de GSR um decréscimo dos estabilizadores entre os 96,83 % e os 99,57 %.

Deste trabalho podemos concluir que a identificação dos estabilizadores e respetivos derivados presentes numa dada pólvora são um ótimo auxiliar da investigação criminal, podendo contribuir para a obtenção de respostas a muitas questões. No entanto, é impossível obter com toda a certeza uma identificação positiva entre a pólvora não deflagrada e o GSR, isto porque, não foi obtida uma total concordância quantitativa nos estabilizadores identificados no GSR.

Contudo verificou-se ser um excelente meio de exclusão, já que com grande certeza conseguimos afirmar que aquele GSR não pertence a determinada pólvora encontrada na posse de determinado suspeito.

Referências Bibliográficas

- [1] Heard, B., Firearms and Ballistics Examining and Interpreting Forensic Evidence, Wiley-Blackwell, Second Edition (2008)
- [2] Zadora, G., Mucha, Z. SEM-EDX a useful tool for forensic examinations. *Materials Chemistry and Physics* 81, 345-348(2003)
- [3] Dalby, O. et al. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials – A Review. *Journal of Forensic Sciences*. Vol 55 No. 4. 924-942(2010)
- [4] Morales, E., Vásquez, A. Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1061, 225-233(2004)
- [5] Meng, H., Lee, H. Elemental analysis of primer mixtures and gunshot residues from handgun cartridges commonly encountered in Taiwan. *Forensic Science Journal*. 39-54(2007)
- [6] <http://pt.scribd.com/doc/126718099/Gun-Shot-Residue> dia 12 de Março de 2013
- [7] Drzyzga, O. Diphenylamine and derivatives in the environment: a review. *Chemosphere*. 53, 809-818(2003)
- [8] Kubota, N. Propellants and Explosives Thermochemical Aspects of Combustion. Wiley-VCH
- [9] West, C., Baron, G., Minet, J. Detection of gunpowder stabilizers with ion mobility spectrometry. *Forensic Science International* 166, 91-101(2007)
- [10] Arndt, J. et al. Preliminary evaluation of the persistence of organic gunshot residue. *Forensic Science International*. 222, 137-145(2012)
- [11] <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/1275415/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf> (20/02/2013)
- [12] http://www.revistaartilharia.net/index.php?option=com_content&task=view&id=316&Itemid=33 (18/03/2013)

- [13] Pun, K., Gallusser, A. Macroscopic observation of the morphological characteristics of the ammunition gunpowder. *Forensic Science International*. 175, 179-185(2008)
- [14] Vasconcelos, F., Silva, L., Almeida, M. Um pouco da história dos explosivos: da pólvora ao prémio Nobel. *Divisão de Ensino de Química da Sociedade Brasileira de Química*. (2010)
- [15] Norwitz, G., Apatoff, J. Role of Diphenylamine as a stabilizer in propellants; analytical chemistry of diphenylamine in propellants (a survey report). *U.S. Army Armament Command. Frankford Arsenal* (1973)
- [16] Mahoney, C., Gillen, G., Fahey, A., Characterization of gunpowder samples using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). *Forensic Science International* 158, 39-51 (2006)
- [17] Katoh, K., et al, The effects of conventional stabilizers and phenol compounds used as antioxidants on the stabilization of nitrocellulose. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 32, No.4, 314-321(2007)
- [18] Ritter, H., Braun, S., Stabilizer degradation in propellants: Identification of two isomeric forms of 2-nitro-n-nitroso-n-ethylaniline. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 33, No.3, 203-208(2008)
- [19] http://eprints.qut.edu.au/17251/1/Shiona_Croft_Thesis.pdf (08-04-2013)
- [20] Stanag, Explosives, Nitrocellulose – based propellants, stability test procedures and requirements using stabilizer depletion. NATO, AOP 48, Ed 2, Out 2008
- [21] Lopez, M., Diphenylamine and derivatives as predictors of gunpowder age by means of HPLC and statistical models. *Talanta* 103, 214-220(2013)
- [22] Curtis, M., Syntheses and characterization of derivatives of ethyl centralite. *Defense System and Technology Organisation Salisbury – Weapons Systems Research Laboratory*. Technical Report WSRL-0563-TR
- [23] Meng, H., Caddy, B. Fluorescence Detection of Ethyl Centralite in Gunshot Residues. *Journal of Forensic Sciences*, Vol. 39, No.5, 1215-1226(1994)

- [24] Harris, D., Análise Química Quantitativa, LTC, sétima edição (2007)
- [25] https://estudogeral.sib.uc.pt/jspui/bitstream/10316/17784/1/Mestrado%20Qu%C3%ADmica%20Forense_C%C3%A9lia%20Ferreira.pdf (08-04-2013)
- [26] Crawford, C. et al. Analysis of Black Powder by Ion Mobility – Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, Vol 82, No.1, 387-393(2010)
- [27] www.profpcc.com.br (02-04-2013)
- [28] pt.wikipedia.org/wiki/Difenilamina (05-04-2013)
- [29] www.quiminet.com/n-nitrosodifenilamina (05-04-2013)
- [30] www.quiminet.com/2-nitrodifenilamina (05-04-2013)
- [31] Martiny, A., Pinto, A., Aplicação da Microscopia Electronica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro, *C & T*, 2005 – 2007.
- [32] Reis, E. et al. Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo por Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutivo, *Instituto de Criminalística de São Paulo, revista Analytical*, Fevereiro 7 Março de 2005 nº 15.
- [33] Quinchon, J., Nicols, M., Trauchaut, J., Les poudres, propergols et explosives, Lavoisier Tec&Doc, 1986.

Anexos

Resultados Qualitativos HPTLC

